



Etude des mécanismes de phototransformation de polymères hydrosolubles en milieux aqueux

Fatima Hassouna

► To cite this version:

Fatima Hassouna. Etude des mécanismes de phototransformation de polymères hydrosolubles en milieux aqueux. Chimie organique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2006. Français. NNT : 2006CLF21702 . tel-00717437

HAL Id: tel-00717437

<https://theses.hal.science/tel-00717437>

Submitted on 12 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'ordre : D. U. **1702**

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

(U.F.R. de recherche scientifique et technique)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

(Spécialité : Chimie-physique)

Par

Fatima HASSOUNA

Diplômée d'Etudes Approfondies

**Etude des mécanismes de phototransformation
de polymères hydrosolubles en milieu aqueux**

Soutenue publiquement le 1^{er} Décembre 2006, devant la commission d'examen.

| | |
|---------------|---|
| Président | Jean-Luc GARDETTE – Professeur Clermont-Ferrand |
| Rapporteurs : | Chantal GUILLARD – DR CNRS Lyon Gérard SEYTRE – DR CNRS Lyon |
| Examineurs : | Patrick MAZELLIER – CR CNRS Poitiers Gilles MAILHOT – DR CNRS Clermont-Ferrand Sandrine MORLAT-THERIAS – CR CNRS Clermont-Ferrand |

De nombreux polluants organiques (pesticides, détergents, colorants...) peuvent se retrouver dispersés dans la nature et à terme dissous dans les eaux de surfaces, entraînant des risques sur la santé publique et sur l'équilibre de l'environnement. Pour faire face à ce problème de pollution des eaux et répondre aux normes de plus en plus rigoureuses de la communauté européenne en terme de seuil de contamination, des recherches ont débuté il y a une trentaine d'années, avec l'objectif d'élucider les mécanismes chimiques mis en jeu, pour à terme mettre au point de nouveaux procédés pour le traitement des eaux.

Les polymères hydrosolubles sont largement utilisés dans des domaines variés, allant de la stabilisation de sols ou de bois humides, à l'emballage de produits prépesés pour l'agriculture par exemple. En raison de leur fonction même ou simplement par lessivage, ces polymères peuvent se retrouver dispersés dans le compartiment aquatique et subir le même sort que les polluants organiques plus classiques. Ces polymères, et particulièrement, les produits résultants de leur dégradation par les différentes agressions qu'ils subissent dans leurs conditions d'usage (lumière, température, composés naturels du compartiment aquatique) peuvent donc avoir un impact direct sur l'environnement.

Le laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire a fortement contribué à cette problématique de la pollution du compartiment aquatique. Les études menées au cours de ces dernières années ont permis de caractériser les mécanismes de dégradation photochimique de nombreux polluants, l'accent étant mis sur les systèmes contenant des complexes aqueux de Fe(III). Le Fe(III) est en effet considéré comme le métal de transition le plus abondant dans l'environnement et il possède des propriétés photoinductrices qui lui confèrent une part très importante dans la capacité photooxydante des milieux aquatiques.

L'étude présentée dans le cadre de cette thèse porte sur les mécanismes de phototransformation de polymères hydrosolubles en solution aqueuse et en présence de fer. Ce thème de recherche sur la dégradation des polymères hydrosolubles s'inscrit dans une stratégie interdisciplinaire du laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire qui fait appel aux compétences des deux équipes de recherche du laboratoire, à savoir :

- l'équipe « Photochimie Macromoléculaire » dont l'activité est l'étude de la photodégradation des matériaux polymères avec un quadruple objectif : faire avancer les connaissances sur les mécanismes, permettre une translation du niveau moléculaire au niveau macroscopique, proposer des stratégies de

stabilisation et prévoir la durée de vie des matériaux polymères en conditions d'usage.

- L'équipe « Photochimie Aqueuse et Environnement » dont l'activité porte sur le devenir des polluants des milieux aquatiques en présence ou non de complexes de fer.

Compte tenu de la spécificité de l'étude réalisée, la complémentarité entre les deux équipes apparaît comme un des éléments importants qui permette de mener à bien un tel sujet.

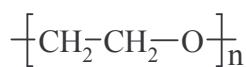
Si les protocoles d'études des mécanismes de photodégradation des polymères à l'état solide sont bien connus au sein de notre laboratoire, il n'en va pas de même pour les polymères hydrosolubles en solution dans l'eau. Dans cette thèse, nous nous sommes donc attachés à répondre à un double objectif, d'une part mettre en place un protocole pertinent d'étude du comportement photochimique d'un polymère dans l'eau, d'autre part répondre à un ensemble de questions que cette problématique soulève :

- l'eau a-t-elle un rôle sur l'orientation des mécanismes ?
- comment peut-on transposer les résultats de la « phase solide » à la « phase aqueuse » ?
- l'état physique du polymère (solide vs solution) a-t-il une influence sur les mécanismes ?
- quelle est l'influence du fer, contaminant naturel de l'eau, sur les mécanismes de photooxydation du polymère hydrosoluble en solution ?
- quelle est l'influence de l'ensemble de ces paramètres sur les cinétiques de photodégradation du polymère hydrosoluble ?
- est-on en mesure de dégager des lois générales d'évolution des polymères hydrosolubles dans le compartiment aquatique.

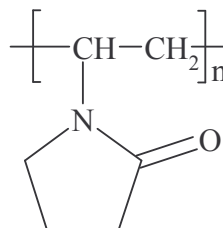
Pour répondre à ces questions, le rôle de plusieurs paramètres physico-chimiques a été abordé, à savoir l'influence du pH du milieu, le rôle de la concentration en polymère et l'effet de la présence du Fe(III) naturellement présent dans les milieux aquatiques.

Les substrats étudiés sont le poly(oxyde d'éthylène) (PEO) et la poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP). Le PEO a été choisi car il possède une structure chimique simple. Il constitue un bon modèle pour mettre en place la méthodologie de l'étude. La PVP s'avère être un candidat

intéressant pour étudier l'influence du milieu sur la réactivité photochimique d'un polymère hydrosoluble.



PEO



PVP

Le premier chapitre de ce manuscrit est une présentation bibliographique des polymères hydrosolubles et en particulier du PEO et de la PVP, ainsi que du comportement photochimique du fer dans l'eau.

Les deuxième et troisième chapitres, sont consacrés aux résultats expérimentaux concernant l'étude des mécanismes de photooxydation à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300$ nm) et de thermooxydation, respectivement du poly(éthylène oxyde) (PEO) et de la poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) à l'état solide et en solution aqueuse. L'effet de plusieurs paramètres physico-chimiques est examiné (pH du milieu, concentration en polymère, présence de Fe(III), présence d'H₂O₂). Sur la base de ces résultats, des mécanismes de dégradation du PEO et de la PVP à l'état solide et en solution aqueuse sont proposés et les possibilités de minéralisation de ces polymères hydrosolubles par action du Fer(III) sont évaluées.

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (LPMM) de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand (UMR CNRS 6505), dirigé par Monsieur Jean-Luc Gardette, Professeur à l'Université Blaise Pascal, puis par Madame Claire RICHARD, Directrice de recherche au CNRS. Je tiens à les remercier pour la confiance qu'ils m'ont accordée en m'accueillant au laboratoire.

Je suis très heureuse de pouvoir adresser mes plus sincères remerciements à Madame Sandrine Morlat-Therias, Chargé de Recherche au CNRS, à Monsieur Gilles Mailhot, Directeur de Recherche au CNRS et à Monsieur Jean-Luc Gardette, Professeur à l'Université Blaise Pascal, qui ont assuré avec intérêt et enthousiasme la direction scientifique de cette thèse. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance pour leur aide précieuse et chaleureuse, leur disponibilité tout au long de ces années de recherche, pour la confiance qu'ils m'ont témoigné et l'autonomie qu'ils m'ont laissé.

Je remercie également Madame, Chantal Guillard, Directrice de recherche au CNRS au laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement de l'Université Claude Bernard de Lyon et Monsieur Gérard Seytre, Directeur de recherche au CNRS au laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères de l'Université Claude Bernard de Lyon de m'avoir fait l'honneur d'en être les rapporteurs auprès de l'université ainsi que Monsieur Patrick Mazellier, Chargé de recherche au CNRS au laboratoire de Chimie de l'Eau et de l'Environnement à l'université de Poitiers, pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Je ne manquerai pas de remercier, Madame Cécile Esparcieux, technicienne à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand (ENSCCF) pour les analyses par chromatographie phase vapeur et en chromatographie liquide haute pression et également pour sa patience et sa gentillesse, Monsieur Laurent Frezet, Ingénieur d'études CNRS, de m'avoir initié à l'utilisation de la chromatographie d'exclusion Stérique et pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigué tout au long des expériences effectuées sur la SEC, Monsieur Guillaume Voyard, Assistant Ingénieur CNRS pour son aide précieuse et sa gentillesse, Monsieur Marius Parazols, étudiant en thèse au laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire pour les analyses par chromatographie ionique et Monsieur Otman Abida, docteur d'Université, pour ces conseils avisés.

Je remercie vivement Madame Bernadette Lavedrine, Mademoiselle Nicole Nénot, technicienne à l'université Blaise Pascal ainsi que Madame Françoise Pariset et Monsieur Jean

Philippe Debout, tout les deux, secrétaire du Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire pour leur disponibilité et leur gentillesse.

Qu'il me soit permis d'associer à mes remerciements les personnes du Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire et celles de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont Ferrand, à savoir Madame Yaël Israeli (Maître de Conférences à l'université Blaise Pascal), Monsieur Mohamed Sarakha (Maître de Conférences à l'université Blaise Pascal), Mademoiselle Agnès Rivaton (Chargé de recherche au CNRS), Madame Bénédicte Mailhot (Maître de Conférences à l'université d'Auvergne), Madame Florence Jestin (Maître de conférences à l'ENSCCF), Madame Catherine Fayet (Maître de conférences à l'ENSCCF), Monsieur Pascal Wong-Wah-Chung (Maître de conférences à l'ENSCCF), Monsieur Mohamed Baba (Maître de conférences à l'ENSCCF) et Monsieur Pascal de Sainte-Claire ((Maître de conférences à l'ENSCCF), qui m'ont apporté leur précieux conseils.

Je souhaiterai exprimer ma sympathie à l'ensemble des étudiants, des membres et tous les stagiaires que j'ai côtoyé au laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire. Je tiens à remercier Dalida, Malika, Fazia, Farida, Otman, Nicolas, Samir, Marius, Sylvain, Namrata, Mattieu, Freddy, Jolanta, Daniéla, Adeline, Frederic, Mayra, Pan, Michal, Branislav, Sergio, Pierre-Olivier, Radka, les deux Lorenzo, Ecatarina, Yassine, Ziad, Denis, Solène, Anne, Martin, Delphine et Hana pour leur amitié et leur aide tout au long de mes études doctorales.

Je tiens à exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à Michal Fulem, pour son soutien moral et son aide précieuse.

Enfin, et surtout, je dédie ce travail, avec toute mon affection et mon éternelle reconnaissance à mes parents, à mes frères et ma sœur, à la mémoire de mes deux grands-pères, à mes grands-mères, aux familles Ait Amer, Koudache et Maîz.

A mes parents,

Sommaire

Techniques expérimentales

| | |
|--|----|
| 1. Réactifs et solvants | 4 |
| 2. Préparation des films, des dépôts et des solutions aqueuses de polymères | 5 |
| 2.1. Préparation des solutions aqueuses de polymères | 5 |
| 2.1.1. Solutions aqueuses de PEO | 5 |
| 2.1.2. Solutions aqueuses de PVP | 6 |
| 2.2. Préparation des films et des dépôts | 8 |
| 2.2.1. Préparation des films | 8 |
| 2.2.2. Préparation des dépôts | 9 |
| 2.3. Désoxygénation des solutions | 9 |
| 3. Solutions pour les dosages | 9 |
| 4. Dispositifs de vieillissements photochimique et thermique | 10 |
| 4.1. Dispositifs d'irradiation à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300$ nm) | 10 |
| 4.1.1. Enceinte de photovieillissement artificiel accéléré de films | 10 |
| 4.1.2. Enceinte de photovieillissement artificiel accéléré de solutions de polymères | 12 |
| 4.2. Dispositifs de thermooxydation des solutions | 13 |
| 5. Méthodes d'analyses | 13 |
| 5.1. Méthodes spectroscopiques | 13 |
| 5.1.1. Spectrophotométrie UV-visible | 13 |
| 5.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en transmission | 14 |
| 5.2. Méthodes chromatographiques | 14 |
| 5.2.1. Analyses par SEC | 14 |
| 5.2.2. Analyses par chromatographie ionique (IC) | 17 |
| 5.3. Méthodes chimiques | 17 |
| 5.3.1. Traitements de dérivation chimiques | 17 |
| 5.3.2. Méthodes de dosage chimique | 20 |
| 5.4. Détermination de la fraction de gel | 24 |
| 6. Références bibliographiques | 26 |

Chapitre I : Etude bibliographique

| | |
|---|----|
| 1. Généralités sur les polymères hydrosolubles | 27 |
| 1.1. Définitions et Généralités | 27 |
| 1.1.1. L'hydrosolubilité | 27 |
| 1.1.2. Principaux polymères hydrosolubles synthétiques | 29 |
| 1.2. Devenir des polymères hydrosolubles dans l'environnement et biodégradabilité | 30 |
| 2. Le poly(oxyde d'éthylène) PEO | 35 |
| 2.1. Propriétés | 35 |
| 2.2. Synthèse | 40 |
| 2.3. Applications | 41 |
| 2.4. Vieillissement du PEO | 42 |
| 2.4.1. Vieillissement du PEO à l'état solide | 42 |
| 2.4.1.1. Vieillissement radiochimique | 42 |
| 2.4.1.2. Vieillissement thermique | 44 |
| 2.4.1.3. Vieillissement photochimique | 45 |
| 2.4.2. Vieillissement du PEO en solution | 48 |
| 2.4.2.1. Vieillissement radiochimique en solution aqueuse | 48 |
| 2.4.2.2. Vieillissement photochimique en solution aqueuse | 49 |
| 2.4.3. Influence des métaux de transition sur la photooxydation du PEO | 49 |
| 2.4.4. Influence de l'état physique du PEO sur la photooxydation | 52 |
| 3. La Poly(N-vinyl pyrrolidone) (PVP) | 52 |
| 3.1. Propriétés physico-chimiques | 52 |
| 3.1.1. Propriétés physiques | 53 |
| 3.1.2. Propriétés chimiques | 53 |
| 3.1.3. Propriétés biologiques | 55 |
| 3.2. Synthèse | 55 |
| 3.3. Applications | 56 |
| 3.4. Vieillissement de la PVP | 56 |
| 3.4.1. Vieillissement thermique de la PVP à l'état solide | 56 |
| 3.4.2. Vieillissement de la PVP en solution aqueuse | 57 |
| 3.4.2.1. Vieillissement radiochimique | 57 |
| 3.4.2.2. Vieillissement photochimique à courte longueur d'onde | 58 |
| 4. Le fer dans l'environnement | 60 |
| 4.1. Introduction | 60 |
| 4.2. Les espèces de Fe(III) en solution aqueuse | 62 |
| 4.3. Propriétés spectrales des espèces de Fe(III) | 66 |
| 4.4. Comportement des complexes aqueux de Fe(III) sous excitation lumineuse | 68 |
| 4.5. Les rendements quantiques de formation de $\bullet\text{OH}$ et fer(II) | 69 |
| 5. Procédé photochimique de dépollution | 71 |
| 6. Références bibliographiques | 73 |

Chapitre II : Etude des mécanismes de vieillissement photochimique et thermique du PEO en solution aqueuse

| | |
|--|-----|
| 1. Introduction | 77 |
| 2. Photooxydation du PEO en solution aqueuse | 79 |
| 2.1. Caractérisation de solutions aqueuses de PEO | 79 |
| 2.2. Photooxydation du PEO en solution aqueuse | 83 |
| 2.2.1. pH = 8,4 | 83 |
| 2.2.2. Effet du pH | 89 |
| 2.2.3. Stabilité des photoproduits | 96 |
| 2.2.4. Cinétiques de photooxydation | 99 |
| 2.2.5. Influence de la concentration en PEO | 101 |
| 2.2.5.1. pH = 8,4 | 101 |
| 2.2.5.2. Effet du pH | 103 |
| 2.2.6. Evolution de la TOC | 104 |
| 2.3. Photooxydation du PEO en solution aqueuse : Conclusions | 105 |
| 3. Photooxydation PEO en solution aqueuse de en présence de Fe(III) | 107 |
| 3.1. Caractérisation d'une solution aqueuse de PEO en présence de Fe(III) | 107 |
| 3.1.1. Evolution à température ambiante de solutions aqueuses de Fe(III) | 107 |
| 3.1.2. Evolution à température ambiante d'une solution aqueuse de fer en présence de PEO | 108 |
| 3.2. Photooxydation du PEO en solution aqueuse en présence de Fe(III) | 109 |
| 3.2.1. pH = 3,1 | 109 |
| 3.2.2. pH = 7,8 | 114 |
| 3.2.3. Effet du pH initial de la solution en présence du Fe(III) | 117 |
| 3.2.4. Influence de la concentration en PEO | 118 |
| 3.2.5. Minéralisation | 119 |
| 3.3. Photooxydation du PEO en solution aqueuse en présence de Fe(III) : Conclusions | 121 |
| 4. Vieillissement thermique du PEO en solution aqueuse | 122 |
| 4.1. Effet du pH | 122 |
| 4.1.1. pH = 8,4 et pH = 12,0 | 122 |
| 4.1.2. pH = 3,1 | 122 |
| 4.1.3. Cinétiques de thermooxydation du PEO en solution aqueuse en fonction du pH de la solution | 125 |
| 4.2. Effet de la présence du Fe(III) | 126 |
| 4.3. Thermooxydation de solutions aqueuses de PEO : Conclusions | 131 |
| 5. Références bibliographiques | 132 |

Chapitre III : Etude des mécanismes de vieillissement photochimique et thermique de la PVP à l'état solide et en solution aqueuse

| | |
|---|-----|
| 1. Introduction | 133 |
| 2. Caractérisation de la PVP | 134 |
| 2.1. Analyse par IR | 134 |
| 2.2. Analyse par UV-Visible | 136 |
| 2.3. Analyse par SEC | 137 |
| 3. Photooxydation de la PVP | 138 |
| 3.1. Photooxydation de la PVP à l'état solide | 138 |
| 3.1.1. Photooxydation à 20°C | 138 |
| 3.1.2. Photooxydation à 60°C | 140 |
| 3.1.3. Cinétiques de photooxydation à l'état solide | 140 |
| 3.1.4. Test de solubilité | 141 |
| 3.2. Photooxydation de la PVP en solution aqueuse | 142 |
| 3.3. Identification des photoproduits d'oxydation de la PVP | 148 |
| 3.3.1. Traitements de dérivation chimique | 148 |
| 3.4. Effet de la concentration en PVP | 156 |
| 3.5. Irradiation en absence d'oxygène | 158 |
| 3.6. Mécanisme de photooxydation de la PVP | 159 |
| 3.7. Photooxydation de la PVP : Conclusions | 166 |
| 4. Photooxydation de la PVP en solution aqueuse en présence de Fe(III) | 168 |
| 4.1. Effet du pH | 168 |
| 4.1.1. Caractérisation d'une solution aqueuse de PVP en présence de l'acide perchlorique | 168 |
| 4.1.2. Photooxydation d'une solution aqueuse de PVP à pH initial = 3,1 | 169 |
| 4.2. Caractérisation d'une solution aqueuse de PVP en présence de Fe(III) | 173 |
| 4.2.1. Evolution du spectre UV-visible de la solution aqueuse de PVP/Fe(III) en fonction de la concentration en Fe(III) | 173 |
| 4.2.2. Evolution à température ambiante du Fe(III) en solution aqueuse en présence de la PVP | 174 |
| 4.3. Comportement photochimique de la PVP en solution aqueuse en présence du Fe(III) | 175 |
| 4.3.1. Photooxydation d'une solution aqueuse de PVP en présence de $[\text{Fe(III)}] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ | 175 |
| 4.4. Influence de la concentration du Fe(III) | 180 |
| 4.4.1. $[\text{Fe(III)}] = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ | 181 |
| 4.4.2. Effet de H_2O_2 | 185 |
| 4.5. Minéralisation | 190 |
| 4.6. Photooxydation de la PVP en solution aqueuse en présence de Fe(III) : Conclusions | 192 |
| 5. Vieillissement thermique de la PVP en solution aqueuse | 194 |
| 5.1. Thermooxydation de la PVP à l'état solide | 194 |
| 5.2. Thermooxydation de la PVP en solution aqueuse | 194 |

| | |
|---|-----|
| 5.3. Thermooxydation de la PVP en solution aqueuse en présence de Fe(III) | 197 |
| 5.3.1. Effet du pH | 197 |
| 5.3.2. Effet de la présence de [Fe(III)] | 197 |
| 5.4. Thermooxydation de solutions aqueuses de PEO : Conclusions | 201 |
| 6. Références bibliographiques | 202 |
| Conclusion générale | 203 |

Introduction générale

Chapitre I :
Etude bibliographique

1. Généralités sur les polymères hydrosolubles

1.1. Définitions et Généralités

La plupart des polymères sont insolubles dans l'eau, pour des raisons évidentes, concernant leurs applications. Il existe cependant une catégorie de polymères qui sont hydrosolubles.

Les polymères hydrosolubles sont classés généralement en trois groupes suivant leur origine c'est-à-dire :

- Naturelle
- Semi-synthétique (naturelle avec transformation)
- Synthétique

Tout d'abord, les polymères d'origine naturelle : ce sont les polysaccharides comme l'amidon, la gomme arabique, les gommex extraites des graines (aguar, caroube), des algues (carraghénanes, alginates), des microbes (xanthane) et les protéines telles que l'albumine, la caséine et le glutène. Certains polymères sont semi-synthétiques, c'est le cas par exemple des dérivés de l'amidon. Enfin, il existe des polymères hydrosolubles purement synthétiques qui peuvent être des polymères non-ioniques ou des polyélectrolytes possédant des groupes ionisables leur donnant un caractère anionique ou cationique en solution aqueuse.

1.1.1. L'hydrosolubilité

De par ses propriétés, l'eau est un solvant très différent de tous les solvants organiques communs. Tout d'abord, l'eau possède une constante diélectrique élevée $\epsilon_r = 78,54$, contre 4,6 pour le benzène et 32,6 pour le méthanol. La force électrostatique existant entre des ions de charges opposées étant inversement proportionnel à ϵ_r , l'eau est un très bon solvant pour dissoudre les ions. D'autre part, sa forte entropie de vaporisation $\Delta S_{\text{vap}} = 109,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ comparée à celle des autres liquides (souvent proche de $85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), fait de l'eau un liquide très structuré grâce aux liaisons hydrogènes qui existent entre les molécules d'eau.

L'introduction d'un soluté modifie cette structure très ordonnée. Les solutés hydrophiles non-ioniques comme les sucres forment avec l'eau des liaisons hydrogènes. Avec de simples solutés ioniques tel que Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Fe^{3+} ou encore SO_4^{2-} , les molécules d'eau s'orientent autour des ions grâce à des interactions ion-dipôle. Les solutés hydrophobes tels que les

alcane forment des régions d'immiscibilité autour desquelles les molécules d'eau s'orientent et sont liées par des liaisons hydrogènes.

Pour qu'un polymère soit hydrosoluble, il doit posséder des groupements polaires ou ionisables tels que $-C=O$, $-O-H$, $-NH_2$, $-CONH_2$, $-CH_2-CH_2-O-$, $-COOH$, $-SO_3H$ (**Figure 1**). En général, il possède aussi des groupements hydrophobes ou une chaîne principale essentiellement hydrophobe. C'est pourquoi les conséquences de l'introduction d'un polymère dans l'eau sont extrêmement complexes et dépendent étroitement des conditions expérimentales (pH, concentration du polymère, température).

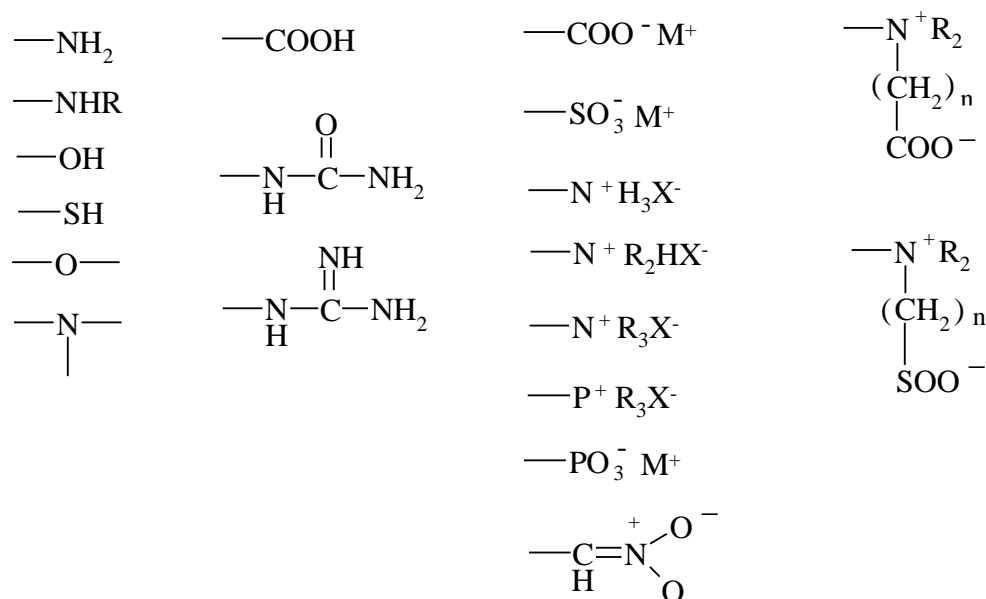


Figure 1 : Quelques groupements polaires ou ionisables présents dans les polymères hydrosolubles.

La solubilité du polymère dans l'eau dépend de plusieurs facteurs :

Sa composition chimique : de petits changements de cette composition peuvent avoir des répercussions importantes sur l'hydrosolubilité du polymère. Ainsi, l'acide polyacrylique $-[CH(CO_2H)-CH_2]-$ est facilement soluble dans l'eau alors que le poly(acrylate de méthyle) $-[CH(CO_2CH_3)-CH_2]-$ ne l'est pas.

Sa structure moléculaire : des polymères de même composition chimique peuvent avoir des comportements différents en solution dans l'eau à cause de leur structure moléculaire et des interactions intermoléculaires qui en découlent. Par exemple, l'amylose et la cellulose (qui

sont issues du glucose), l'amylose est hydrosoluble tandis qu'il existe très peu de solvants pour la cellulose. La différence vient du fait que les unités glucose sont liées en α pour l'amylose et en β pour la cellulose. Ceci permet, dans le cas de la cellulose, la formation de fortes liaisons hydrogènes intermoléculaires conduisant à une structure dans laquelle les molécules de solvants pénètrent difficilement.

La température : la plupart des polymères en solution dans un solvant organique sont solubles au-dessus de la température supérieure de solubilité et deviennent insolubles quand ils sont refroidis. Par contre, les polymères hydrosolubles possèdent une température inférieure critique de solubilité (*LCTS : lower critical solution temperature*) qui est difficilement accessible par l'expérience et au-dessus de laquelle ils ne sont plus solubles. La température inférieure critique de solubilité est atteinte en raison de l'effet de la température sur la structure de l'eau. L'effet hydrophobe intervient et les liaisons hydrogènes sont rompues.

Les cosolutés : la présence de cosolutés peut parfois entraîner une séparation de phase.

Le pH : la modification du pH de la solution aqueuse peut provoquer une séparation de phase. La poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) par exemple, à $\text{pH} > 12,7$ devient insoluble et précipite sous forme de sel (1).

La nature des groupements fonctionnels, leur masse molaire, la composition et la structure du polymère (linéaire, branché ou en étoile) ainsi que l'équilibre hydrophile/hydrophobe sont responsables des propriétés du polymère.

1.1.2. Principaux polymères hydrosolubles synthétiques

Les polymères hydrosolubles synthétiques sont divisés en trois catégories :

- Polymères hydrosolubles non-ioniques
- Les polyélectrolytes
- Polymères hydrosolubles amphotères

Voici un certain nombre de polymères hydrosolubles non-ioniques : les polymères acryliques, les polyéthers, les polymères vinyliques et les polyimines. Leur hydrosolubilité est

directement liée à la présence d'un grand nombre de groupements polaires ou de liaisons hydrogènes par unité répétitive.

Quelques exemples de polymères hydrosolubles non-ioniques :

- poly(acrylamide), PAM
- poly(acide acrylique), PAA
- poly(oxyde d'éthylène), PEO
- poly(alcool vinylique), PVA
- poly(N-vinyl pyrrolidone), PVP
- poly(vinyl amine), PVAm

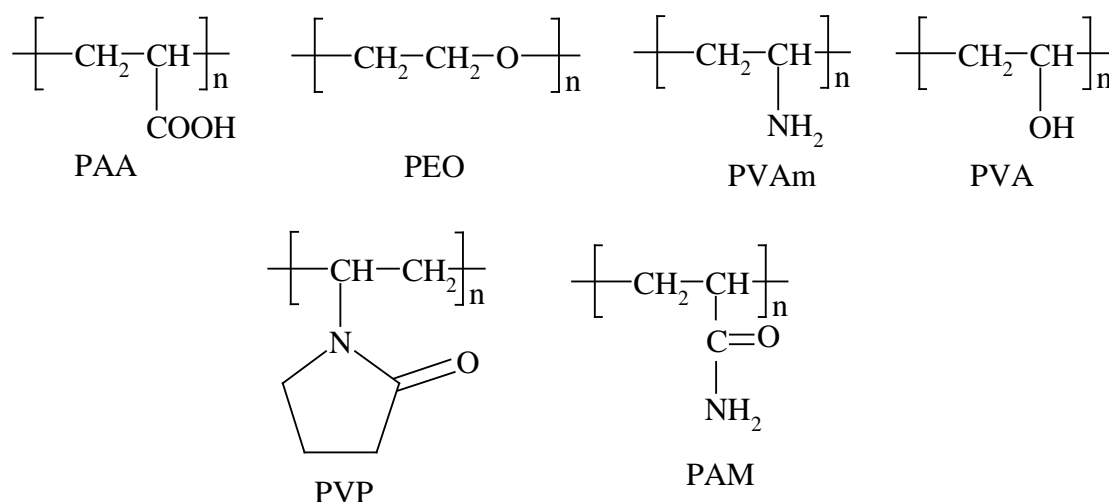


Figure 2 : Structures de polymères hydrosolubles synthétiques.

Ce travail de thèse porte sur l'étude de deux de ces polymères hydrosolubles : le poly(oxyde d'éthylène) (PEO) et la poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP).

1.2. Devenir des polymères hydrosolubles dans l'environnement et biodégradabilité

Les polymères hydrosolubles synthétiques sont largement utilisés dans des domaines variés comme les détergents, les enduits, le traitement de l'eau, la stabilisation des sols ou des bois humides et comme intermédiaires dans la fabrication d'autres polymères. En raison de leur fonction même ou simplement par lessivage, ces polymères hydrosolubles peuvent se retrouver à terme dissous dans les eaux de surface ou dispersés à l'état solide dans la nature, avec les risques de pollutions afférents. De part leur solubilité dans l'eau, leur devenir dans

l'environnement est moins évident que celui des emballages plastiques (2, 3), c'est pourquoi les médias leur accordent moins d'importance.

Avec la prise de conscience de l'importance de la protection de l'environnement et des conséquences économiques et réglementaires qui en découlent, les fabricants de polymères sont, maintenant plus que jamais, responsables des matières premières qu'ils emploient pour leur production, des déchets qu'ils génèrent et du devenir de leurs produits dans l'environnement après usage.

Les méthodes traditionnelles utilisées pour se débarrasser des détritiques solides- enfouissement, incinération et recyclage- ne sont pas applicables pour les polymères dissous dans l'eau. C'est pourquoi des tests de biodégradabilité ont été réalisés sur plusieurs polymères hydrosolubles afin de mesurer leur pouvoir de biodégradation (2, 4-8).

La biodégradabilité est définie comme une dégradation enzymatique des chaînes de polymères qui peut conduire, à une conversion totale en dioxyde de carbone et en eau dans des conditions d'aérobies, et en dioxyde de carbone, eau et méthane dans des conditions d'anaérobies. L'oxygène étant souvent présent, les conditions d'aérobies ont été plus largement étudiées.

Les tests de biodégradabilité des polymères sont rapides mais souvent difficiles à interpréter. Désormais il est d'usage de réaliser des tests de plus en plus complexes pour déterminer si oui ou non un polymère est biodégradable. Des tests simples tels que la Demande Biologique en Oxygène (Biological Oxygen Demand (BOD)), la Demande Théorique en Oxygène (Theoretical Oxygen Demand (TOD)) ou la Demande Chimique en Oxygène (Chemical Oxygen Demand (COD)) peuvent être utilisés pour mesurer les quantités de dioxyde de carbone, d'eau et de sels produites. Toutefois, à cause de l'utilisation des microbes en structure cellulaire, ce type de tests n'est pas très précis et la reproductibilité est difficile à obtenir. C'est pourquoi des tests plus performants tels que l'évolution en dioxyde de carbone et l'élimination de carbone organique dans des installations reproduisant les conditions des eaux usées sont réalisées pour obtenir plus de précision. Dans le cas des polymères, il ne faut pas perdre de vue que la masse molaire possède une distribution et que les polymères de faible masse molaire sont plus facilement biodégradés que ceux de haute masse molaire (2).

De plus, contrairement aux polymères naturels considérés comme biodégradables, la plupart des polymères hydrosolubles synthétiques ne manifestent pas de propension à se biodégrader. Seuls les polymères hydrosolubles synthétiques de faible masse molaire

$M_n < 1000 \text{ g mol}^{-1}$, comme par exemple le poly(alcool vinylique) et le poly(éthylène glycol) sont biodégradables (2, 4, 7, 9).

On peut distinguer les polymères qui ne possèdent que des atomes de carbone dans leur squelette, et ceux qui possèdent des atomes d'oxygène comme les polyéthers.

A- Polymères ne possédant que des atomes de carbone dans leur chaîne principale (2, 6, 9)

La plupart des polymères synthétiques possédant une chaîne principale carbonée ne sont biodégradables que lorsque leur masse molaire est inférieure à 1000 g mol^{-1} comme par exemple le poly(acide acrylique). En effet, de nombreuses études réalisées sur ce polymère ont montré qu'il pouvait être biodégradable à 60% selon sa masse molaire. Les oligomères de $M_n < 1000 \text{ g mol}^{-1}$ sont biodégradables.

Les copolymères d'acide acrylique et maléiques sont considérés comme récalcitrants. Plusieurs travaux ont été consacrés aux copolymères acryliques, avec toujours la même conclusion : une faible masse molaire est essentielle pour arriver à une biodégradation significative.

B- Polymères contenant des atomes d'oxygène dans leur chaîne principale (2, 6)

a- Les polyéthers

La biodégradabilité des polyéthers a été très largement étudiée.

a-1- Le poly(éthylène glycol)

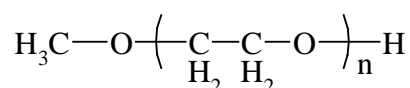
Plusieurs tests de biodégradation ont été réalisés sur des poly(éthylène glycol) (PEG) de différentes masses molaires $[400-20000] \text{ g mol}^{-1}$ (2, 7, 8). Les résultats obtenus ont mis en évidence la biodégradabilité de ce polymère malgré une large diversité des masses molaires dans des conditions aérobies et même anaérobies. Cependant, la biodégradation du PEG dans un environnement anaérobie est plus lente.

Kawai *et al* (10) ont indiqué que le poly(propylène glycol) (PPG) et le poly(tétraméthylène glycol) (PTMG) avaient probablement le même type de biodégradation

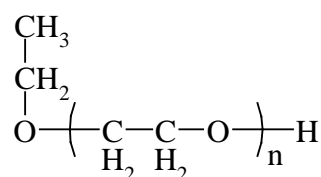
que le poly(éthylène glycol) (PEG) sans pouvoir le confirmer. Au contraire, des travaux récents ont démontré que le PEG et le PPG se biodégradent *via* des chemins différents (7).

a-2- Les polyéthers hydrophobes

Ces polymères sont une combinaison d'hydrocarbures de faible masse molaire et de polyéthers issus de poly(éthylène glycol) et du poly(propylène glycol) (7). Les dérivés du poly(éthylène glycol) sont biodégradables lorsque l'alcool d'origine est linéaire primaire ou secondaire.



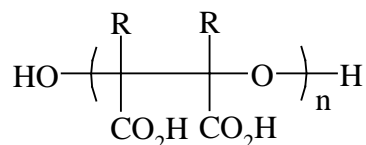
Primaire



Secondaire

b- Les poly(éthers acides carboxyliques)

Les poly(éther acides carboxyliques) de faible masse molaire sont biodégradables et leur biodégradabilité dépend étroitement de leur structure.



L'hydrosolubilité ne confère pas nécessairement aux polymères synthétiques la biodégradabilité. Les seuls polymères hydrosolubles dont la biodégradabilité est établie sont le poly(alcool vinylique), le poly(éthylène glycol) et le poly(acide malique).

Le poly(alcool vinylique) est le seul polymère biodégradable contenant seulement des atomes de carbones sur sa chaîne principale.

Les grandes lignes qui permettent de prédire la biodégradabilité des polymères hydrosolubles sont les suivantes :

- les polymères de faibles masses molaires se biodégradent plus facilement,
- le greffage de groupements sur la chaîne principale défavorise la biodégradation,
- les polymères dont la chaîne principale n'est composée que d'atomes de carbone se biodégradent plus difficilement,
- les polymères qui possèdent des hétéro-atomes sur leur chaîne principale, et particulièrement des liaisons du type C-O-C sont plus facilement biodégradables.

En ce qui concerne la biodégradabilité du PEO et de la PVP, les PEG (PEO de faibles masses molaires) sont biodégradables, et une étude de la biodégradation de la PVP a montré que ce polymère était récalcitrant (11).

2. Le poly(oxyde d'éthylène) PEO

Le PEO est un polymère hydrosoluble synthétique non-ionique. La structure chimique du PEO est $-(CH_2-CH_2-O)_n$, c'est la plus simple de tous les polymères hydrosolubles. Il appartient à la famille des polyéthers.

Selon la gamme de masses molaires, ces polyéthers sont désignés par poly(éthylène glycol) (PEG, $M_w < 25000 \text{ g mol}^{-1}$) ou poly(oxyde d'éthylène) (PEO). Le poly(oxyde d'éthylène) de haut poids moléculaire constitue une catégorie de polymères hydrosolubles synthétiques commercialisés.

2.1. Propriétés

Le PEO est bio-compatible et c'est un polymère hydrosoluble très utilisé dans l'industrie. Il est fortement cristallin et aisément soluble dans l'eau, où il montre des propriétés hydrodynamique et de floculation (12).

Pour des masses molaires inférieures à 3000, le polymère (dans ce cas, il s'agit du PEG) est plutôt à l'état liquide alors que pour des masses molaires supérieures (PEG ou PEO), il se présente sous forme de poudre blanche principalement commercialisée par Union Carbide (Polyox®); Meisei Chemical, Japon (Alkox®) et Carbowax. Les PEO commercialisés ont une masse molaire comprise entre 100 000 et 5 millions.

a- Structure

Le PEO présente un haut degré de cristallinité compris entre 75%-95%. La phase cristalline présente une structure monoclinique (groupe spatial de $P2_1/a-C_{2h}^5$) en hélice 7_2 (une période de 7 unités chimiques $-CH_2-O-CH_2-$ pour 2 tours d'hélice) (figure 3). Chaque unité cristalline est composée de 4 périodes hélicoïdales (7/2) (figure 4) (13, 14). L'étude de la configuration spatiale de l'hélice montre un arrangement trans ($O-CH_2$), gauche (CH_2-CH_2) et trans ($O-CH_2$) (14-16). De plus, les molécules de PEO présentent des distorsions considérables. Celles-ci peuvent être attribuées à la flexibilité des chaînes moléculaires ainsi qu'aux forces intermoléculaires.

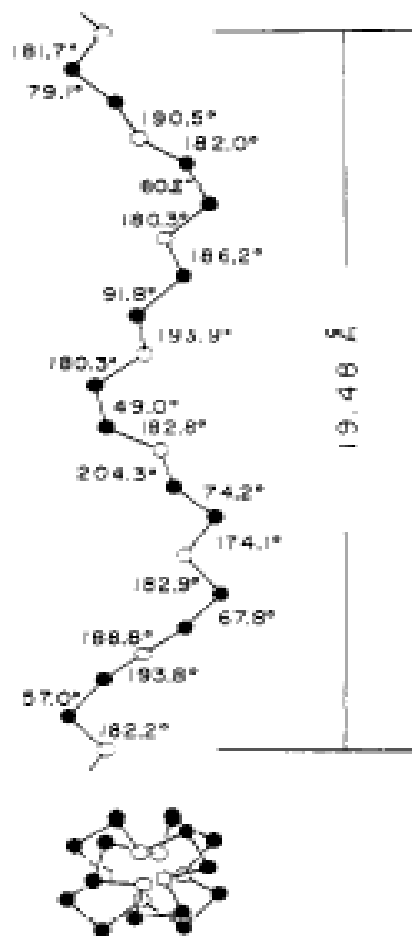


Figure 3 : Structure moléculaire du PEO et données sur les angles de rotation internes (13).

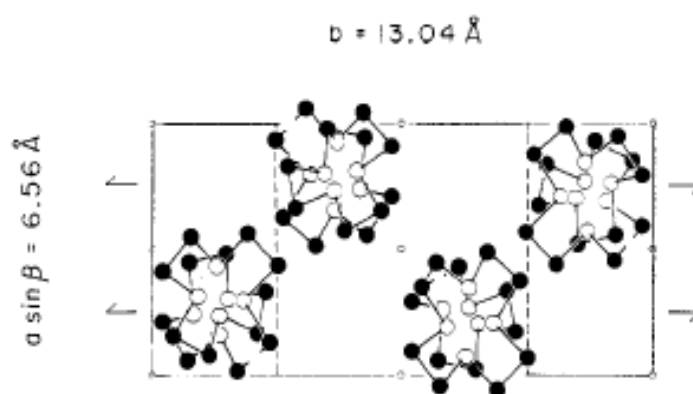


Figure 4: Structure cristalline du PEO (13).

En solution aqueuse, la structure en hélice du PEO est conservée. D'après les études théoriques et expérimentales réalisées sur le système eau-PEO (17-20), les liaisons hydrogènes jouent un rôle important dans l'interaction entre le PEO et l'eau. Le PEO dans

l'eau adopte les conformations (O-CH₂-CH₂-O : séquences diédrales) tgg, tgt, ttt, ...etc (avec t : trans et g : gauche). Les conformères tgt et tgg sont favorisés dans des conditions de faibles concentrations et de faibles températures. Ces deux conformères présentent un caractère hydrophile substantiel alors que les autres sont essentiellement hydrophobes. La population des conformères hydrophobes augmente avec l'augmentation de la concentration et de la température. La liaison hydrogène joue un rôle important dans la conformation préférentielle tgt caractérisée par un angle dièdre O-C-C-O de 85,4°. L'analyse topologique des molécules d'eau suggère que les interactions électrostatiques attractives entre les liaisons positives O-H et les paires libres négatives de PEO sont la force motrice pour la liaison hydrogène du système PEO - H₂O. Les interactions PEO-H₂O montrent deux types différents de liaisons hydrogènes :

O_{éther} - H₂O - O_{éther} et O_{éther} - H₂O - H₂O - O_{éther}.

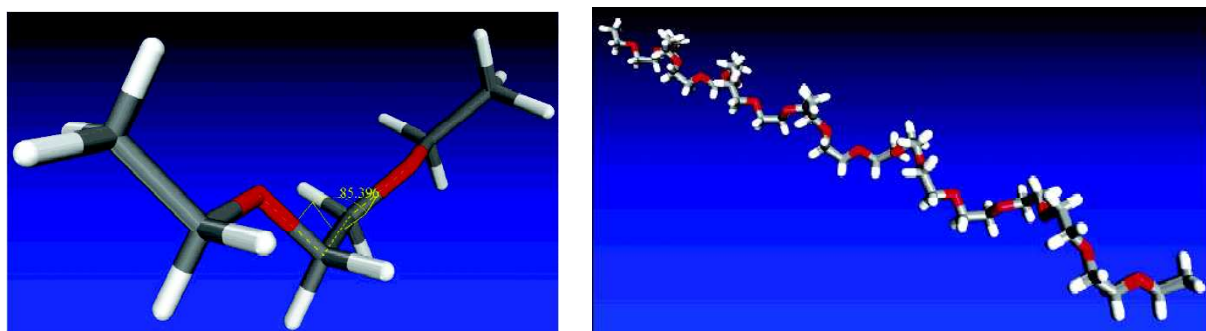


Figure 5 : Configuration du PEO en solution aqueuse (17)

b- Solubilité

Bien que le PEO soit complètement soluble dans l'eau à température ambiante (17, 18, 21), il présente une température inférieure critique de solubilité proche du point d'ébullition de l'eau. En effet, sa solubilité dans l'eau diminue quand la température augmente (17, 22). Quand le PEO est dissous dans l'eau, la chaîne principale est entourée par une couche de d'eau. Cette température à laquelle la solution aqueuse de PEO commence à devenir trouble est la température critique notée LCST (*lower critical solution temperature*) ou CPT (*cloud point temperature*) (22), elle dépend de la masse molaire et de la concentration en PEO (21). C'est à cette température que le système PEO-H₂O se sépare en deux phases. La séparation de phase d'une solution aqueuse diluée de PEO a lieu à une température de 100°C (22).

L'influence des groupements de bout de chaîne sur le comportement et les propriétés du PEO en solution aqueuse a également été décrite (23). En effet, il y a trois groupes de bout de chaîne spécifiques pour le PEO (*figure 6*) :

- groupements hydroxyles (le plus commun).
- une terminaison méthyle et une terminaison hydroxyle.
- des groupements méthyles.

L'effet général des groupements hydroxyles de bout de chaîne réside dans l'augmentation de l'hydratation et la possibilité de réticulation physique entre les différentes molécules de PEO. La contribution des groupements hydroxyles sur l'hydratation devient considérable particulièrement pour les chaînes courtes. La terminaison du PEO par un groupement hydroxyle améliore aussi la solubilité des chaînes de polymère dans l'eau.

Par contre, il a été montré que l'effet des groupements méthyles de bout de chaîne sur le comportement du PEO en solution aqueuse était négligeable (23).

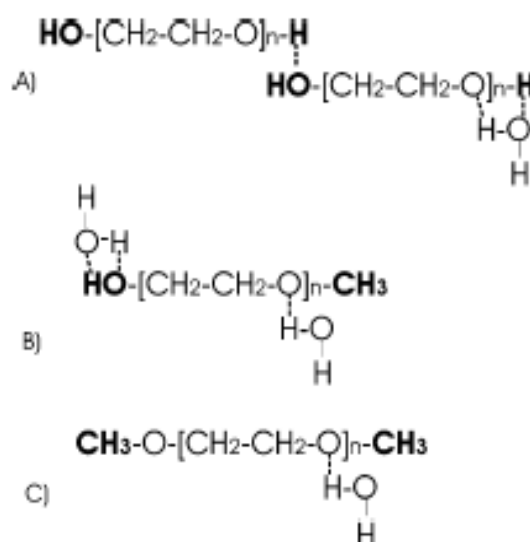


Figure 6 : Représentations schématiques du PEO avec différentes terminaisons (23),

A) groupements hydroxyles, B) un groupement hydroxyle et un méthyle,

C) deux groupements méthyles.

Contrairement au PEO, le PPO (poly(propylène oxyde)) est moins soluble dans l'eau à cause de la différence de population totale des conformations hydrophiles qui est une propriété du polymère (24).

Il est intéressant de souligner que le PEO est soluble aussi dans des solvants organiques tels que le chloroforme, le dichloro-éthylène et l'acétonitrile. En revanche, sa solubilité est faible dans les hydrocarbures aromatiques (elle diminue du benzène au toluène

au xylène). Cependant, aux températures élevées, le PEO devient très soluble dans le benzène ou le toluène. Par contre, le PEO n'est pas soluble dans le diéthyle éther ou les hydrocarbures aliphatiques comme l'hexane. L'éther et l'hexane peuvent d'ailleurs être employés comme précipitants (21).

c- Viscosité (21)

La viscosité intrinsèque du PEO dépend du mode de préparation de la solution. Le PEO gonfle et se dissout lentement au contact de l'eau. La solubilité augmente avec une agitation douce. En revanche, à cause du haut degré de polymérisation, le polymère peut être sujet à une dégradation sous l'effet d'une action de cisaillement produite par une forte agitation. Le mode de préparation des solutions est plus important quand les solutions sont très diluées ($< 0,01\%$) pour déterminer la viscosité. Ceci a été attribué à un accomplissement lent de la dispersion totale. Pour des solutions plus concentrées ($c > 0,1\%$), le mode de préparation est moins important car il est peu probable d'arriver à une dispersion totale du fait de l'enchevêtrement inévitable des chaînes de polymère. Les solutions de fortes concentrations ($c > 5\%$) sont fortement élastiques et se présentent sous forme de gels.

d- Température de transition vitreuse et température de fusion

Le PEO présente un haut degré de cristallinité qui peut atteindre 95% et les valeurs de la température de transition vitreuse (approximativement 213 K) sont, cependant, très influencées par l'histoire thermique du polymère (25).

Les points de fusion répertoriés dans la littérature (25) pour les PEO montrent une augmentation entre 258 et 335 K pour des masses molaires allant de 300 à 8000 g mol⁻¹. Au dessus de 8000 g mol⁻¹, le point de fusion demeure constant. Au dessus de son point de fusion, le PEO peut être traité comme un thermoplastique, c'est-à-dire extrudé et mis en forme. Toutefois, à cause de sa viscosité élevée, il est souvent nécessaire d'utiliser un plastifiant (25).

e- Densité

La densité du PEO, calculée par diffraction des rayons X à l'aide des données structurales de la phase cristalline est de 1,33 g cm⁻³ à 293 K, et expérimentalement la valeur pour des échantillons semi-cristallins varie entre 1,15-1,26 g cm⁻³. Concernant la phase amorphe, la valeur de la densité déterminée par extrapolation des données de la densité à

l'état fondu est de $1,13 \text{ g cm}^{-3}$ à 293 K. La structure doit avoir de nombreux volumes libres dans la phase amorphe ce qui explique cette diminution de densité (25).

f- Filmage (12)

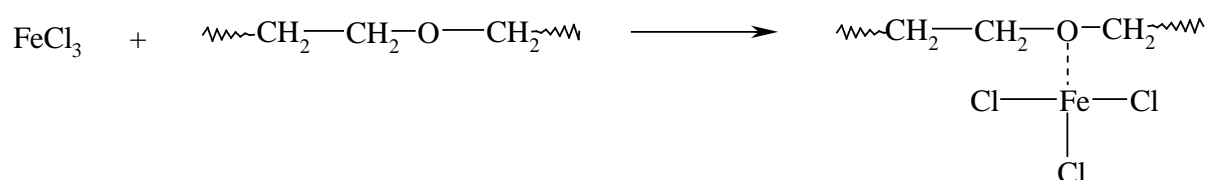
Le PEO de haute masse molaire ($M_w > 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) est utilisé dans les films d'emballages hydrosolubles. Les films de PEO sont forts, flexibles et relativement résistants à l'humidité atmosphérique à cause de leur haut degré de cristallinité.

g- Formation d'agrégats

Les résultats concernant la formation d'agrégats solubles lors de la solubilisation du PEO dans certains solvants comme l'eau, le méthanol, le dioxane et le diméthylformamide sont très controversés. Il a été montré récemment que la formation des agrégats dans le cas de PEG de masses molaires faibles ($M_w = 6500 \text{ g mol}^{-1}$) dépendait en fait du mode de préparation de la solution mais les agrégats formés sont difficiles à désagréger (26).

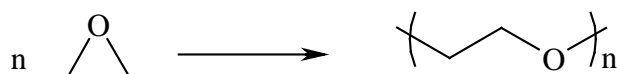
h- Formation de complexes (27)

Le PEO est capable de former des complexes de coordination avec les sels organiques et les cations métalliques dans lesquels les atomes d'oxygène jouent le rôle de ligand. Le PEO sous forme d'hélice se comporte comme les éthers cycliques (connus sous le nom d'éthers couronnes).



2.2. Synthèse

Le PEO est un polymère synthétique obtenu par polymérisation anionique d'oxyde d'éthylène cyclique (par ouverture du cycle) :



Le PEO de masse molaire élevée est préparé par catalyse hétérogène dans l'eau en présence d'oxygène et d'une petite quantité d'aldéhyde. La température de polymérisation est comprise dans la gamme 70-110° C (28). Les catalyseurs utilisés sont des oxydes comme les oxydes de fer ou des carbonates tels que les carbonates de calcium, de baryum et de strontium. Ce mode de synthèse conduit à la formation de résidus insolubles dans l'eau, principalement des carbonates de Ca, Sr ou Zn. Pour résoudre ce problème de dispersion de ces résidus en solution aqueuse, les PEO de masses molaires élevées peuvent être dissous dans une solution aqueuse de HCl 0,1 mol L⁻¹ (29).

Le PEO de masse molaire élevée peut être également obtenu en polymérisant l'oxyde d'éthylène à l'aide d'alcoolate d'aluminium comme catalyseur dans l'acétone glacial. Cette technique conduit à l'apparition d'environ une double liaison par molécule mais d'aucun groupe hydroxyle (30). D'autres catalyseurs comme l'isopropoxide d'aluminium - chlorure de zinc ou les alkyles d'aluminium sont utilisés (30).

2.3. Applications

Le PEO (ou PEG) a aujourd'hui de nombreuses applications. Des millions de tonnes sont fabriquées chaque année à travers le monde. Etant à la fois biocompatible, biodégradable dans le cas du PEG ($M_w < 25000 \text{ g mol}^{-1}$) et surtout hydrosoluble, ces polymères sont couramment utilisés dans les formulations cosmétiques, dans les peintures, des produits alimentaires ou pharmaceutiques, dans l'industrie minière. Leurs applications sont également nombreuses dans le domaine médical. Actuellement, de nombreuses recherches sont en cours pour augmenter encore le nombre de ces applications. Voici quelques exemples :

- composant majeur dans certains adhésifs (12).
- Le PEO de masse molaire élevée ($M_w > 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) est utilisé sous forme de film comme emballage hydrosoluble (12).
- développement de batteries à base de PEO-electrolyte (31).
- flocculant pour l'élimination d'argile, pour la clarification de l'eau ou encore comme agent de rétention des charges.
- lubrifiant dans les détergents, les savons, les crèmes, les lotions, le dentifrice (17).
- épaississant dans les peintures à base de latex.
- consolidation de bois archéologiques avec traitement par imprégnation de PEG. En effet, le PEG renforce la structure du bois en consolidant les cellules (32).

- Le PEO gel a été récemment utilisé comme support pour la croissance des cellules nerveuses (33).
- Le PEO gel et d'autres agrégats de PEO ou de PEG sont utilisés comme vecteurs de certains médicaments pour améliorer la solubilité de ces derniers, et aider à stabiliser les protéines immunogènes ou instables afin d'empêcher ces molécules à vertus médicales d'être rejetées du corps. (17).
- remplaçant viable pour une variété de biopolymères permettant de fournir des informations importantes sur leur comportement et leur fonction (17).
- Le PEG est largement utilisé comme phase stationnaire dans certaines colonnes chromatographiques (Carbowax[®]) (12) comme les colonnes de chromatographie phase gazeuse (31).

2.4. Vieillissement du PEO

Des études du vieillissement du PEO dans différentes conditions (radiochimiques, thermiques et photochimiques) ont été réalisées, essentiellement à l'état solide mais la dégradation photochimique du PEO n'a fait l'objet que de peu de travaux.

2.4.1. Vieillissement du PEO à l'état solide

2.4.1.1. Vieillissement radiochimique

L'étude du mécanisme de vieillissement radiochimique sous rayonnements γ du PEO à l'état solide en présence d'oxygène a été réalisée par C. Decker (34, 35). Deux produits majoritaires ont été identifiés, il s'agit des formiates macromoléculaires et des hémiformals. Des hémiacétals, des esters, des aldéhydes, des hydroperoxydes stables à 25°C (35), le formaldéhyde et le dioxyde de carbone ont été également détectés. Ces derniers sont minoritaires (*Schéma 1a*).

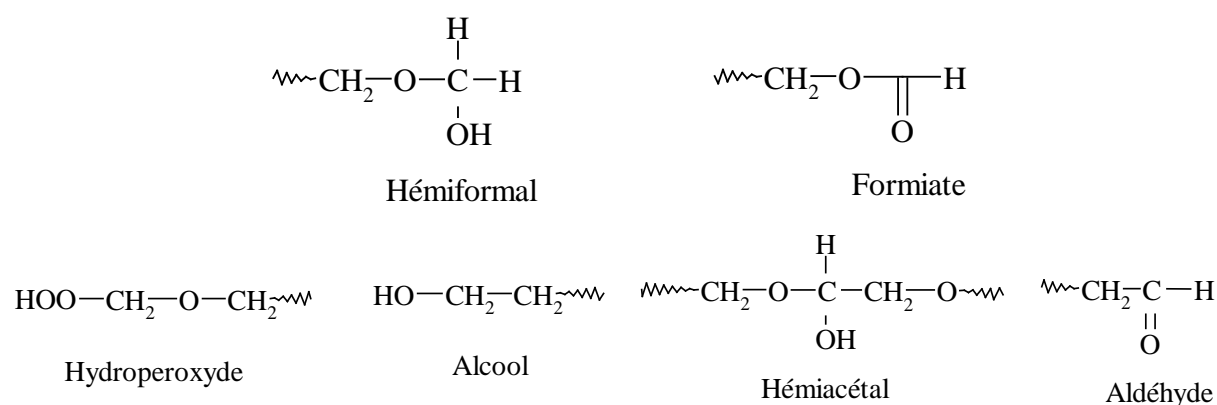


Schéma 1a : Structures des produits issus de l'oxydation radiochimique du PEO à l'état solide.

Le taux de cristallinité élevé du PEO, qui limite la mobilité des chaînes du polymère et la présence d'oxygène, ne favorise pas la recombinaison des macroradicaux formés. Par conséquent, le mécanisme de coupures de chaînes prédomine (36).

La première étape de la réaction d'oxydation consiste à arracher un hydrogène en α de l'oxygène, suivi de la fixation d'une molécule d'oxygène (*schéma 1b*).

Le radical peroxy est susceptible par chauffage d'arracher un hydrogène d'une chaîne voisine pour donner lieu à un hydroperoxyde. Le radical peroxy POO^\bullet peut aussi se recombiner avec un radical semblable pour former un tetroxide. Les tetroxides étant également instables, ils vont à leur tour se décomposer pour donner soit des radicaux alkoxy avec libération de molécules d'oxygène soit directement un hémiacétal, un ester et de l'oxygène moléculaire.

La décomposition du radical alkoxy PO^\bullet par coupure en β , conduit notamment à la formation de formiates macromoléculaires et des hémiformals qui constituent les produits d'oxydation majoritaires. Le formaldéhyde et le dioxyde de carbone ont été également observés.

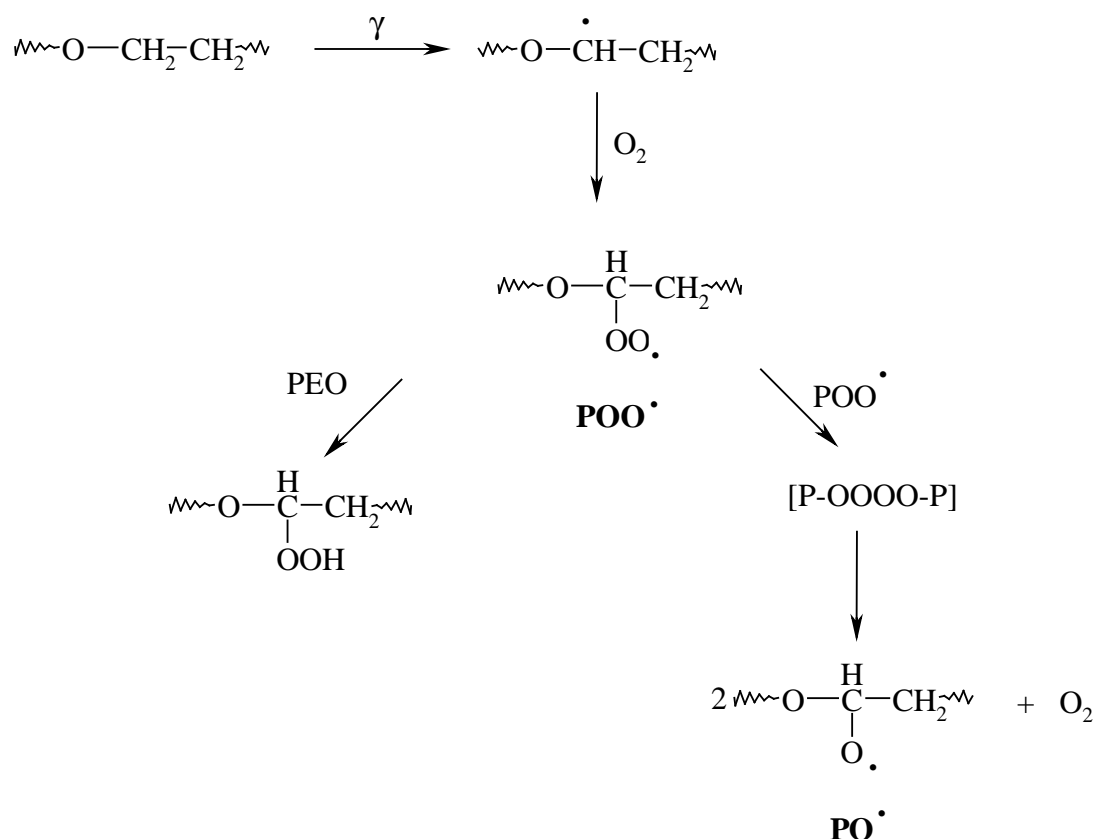


Schéma 1b : Premières étapes du mécanisme de radiooxydation du PEO à l'état solide.

2.4.1.2. Vieillessement thermique

Le vieillissement thermique du PEG a été mis en évidence sous l'effet de la température et en présence d'oxygène (37). En effet, le PEG peut subir une attaque oxydative radicalaire sous l'effet de la température (80°C par exemple) et de l'oxygène. Les méthodes spectroscopiques utilisées (IR, RMN-H¹ et RMN-C¹³) ont permis de mettre en évidence la formation de produits carbonylés. Il s'agit principalement des formiates et des esters macromoléculaires (37). Des analyses par SEC ont montré que la dégradation du polymère entraîne une diminution des masses molaires moyennes et par conséquent de nombreuses coupures des chaînes macromoléculaires. En revanche, aucune dégradation thermique sous vide du PEG n'a été observée (38).

L'étude du vieillissement thermique d'une poudre de PEO à 60°C a également été réalisée (12). Ces résultats montrent l'oxydation du polymère après 23 jours de période d'induction. Une importante diminution de la viscosité en solution a été observée, ce qui traduit de nombreuses coupures de chaînes. La formation d'esters et de produits carbonylés a

été mise en évidence. Il a également été montré que le vieillissement thermique du PEO change considérablement la morphologie du polymère en passant d'une structure sphérulitique à une structure axialitique. Par conséquent, les propriétés physiques du polymère sont détériorées.

2.4.1.3. Vieillissement photochimique

A- En présence d'amorceurs

Le photovieillissement du PEO sous forme de dépôt ou de film sous irradiations UV visible a été décrit en milieu désoxygéné en présence de benzophénone et d'acétophénone, utilisées comme photoamorceurs capables d'arracher un atome d'hydrogène (39).

Les photoamorceurs mélangés à la matrice polymère arrachent un atome d'hydrogène labile du PEO pour conduire à la formation d'un radical alkyle. Les radicaux alkyles sont susceptibles de se recombiner, créant ainsi des liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires, et provoquant une réticulation du film irradié (*schéma 2*). Cette réticulation a été mise en évidence par fraction de gel, par la mesure du taux de gonflement et par chromatographie d'exclusion stérique. Il est également précisé que la densité de réticulation est d'autant plus importante que la température d'irradiation est faible.

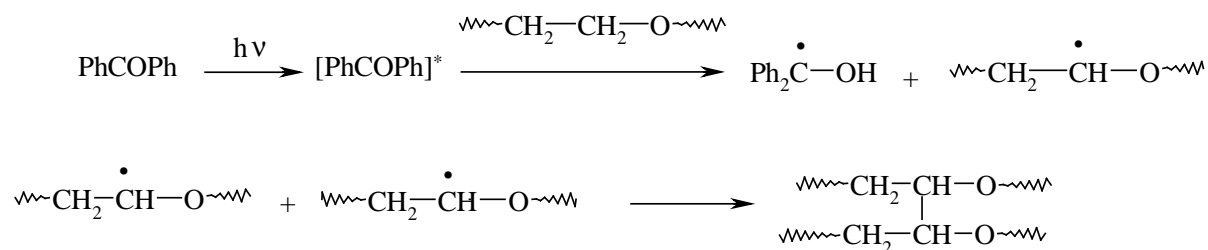


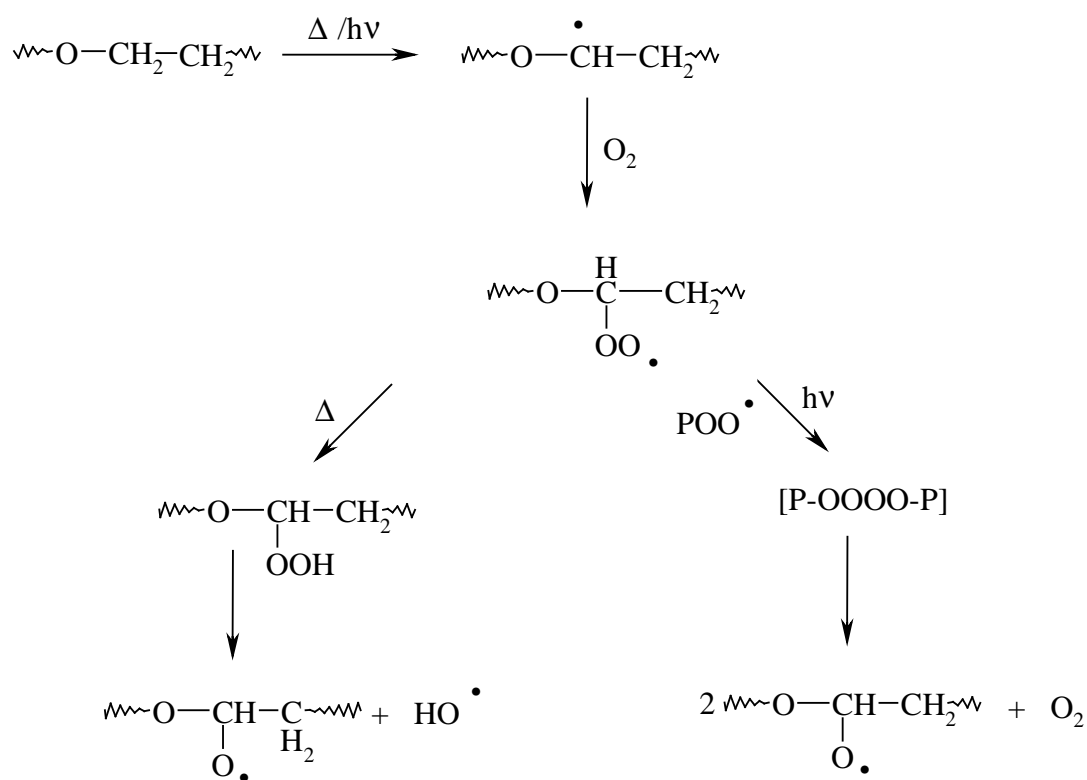
Schéma 2 : mécanisme de photodégradation du PEO à l'état solide en présence de photoamorceurs.

B- Vieillissements photochimique et thermique (40)

L'étude du vieillissement photochimique à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300$ nm) ainsi que celle du vieillissement thermique à 50°C ont été réalisées au laboratoire sur des films de PEO.

La photooxydation de deux échantillons de poly(oxyde d'éthylène) de masse molaire moyenne $M_w = 10^5$ et 4×10^6 g mol⁻¹ (PEO lw et PEO hw respectivement) sous forme de film a été étudiée et comparée aux résultats obtenus pour la thermooxydation.

L'oxydation du PEO à l'état solide sous forme de film conduit à la formation de deux photoproduits : formiate (1720 cm⁻¹) et ester macromoléculaire (1750 cm⁻¹). La comparaison des résultats obtenus en photooxydation et en thermooxydation montre des différences de proportion ester/formiate. En thermooxydation, les produits formiate et ester sont en quantité égale alors que la photooxydation génère des formiates en proportion 5/1 par rapport aux esters. Pour identifier les produits d'oxydation, les films photo- et thermooxydés ont subi différents traitements chimiques. Un mécanisme d'oxydation (*schéma 3*) a été proposé et les différences observées entre thermooxydation et photooxydation peuvent être expliquées par des évolutions différentes des macroradicaux peroxydes POO[•].



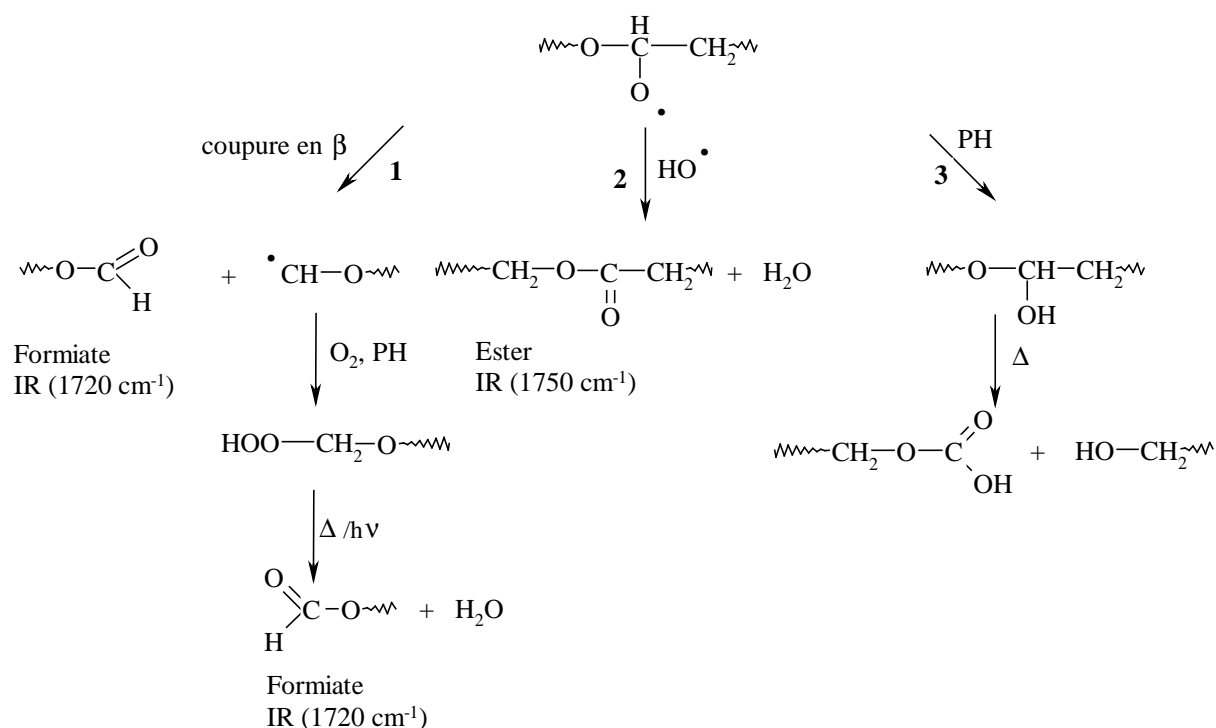


Schéma 3 : Mécanisme d'oxydation du PEO à l'état solide (40).

Bien que le PEO n'absorbe pas aux grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300$ nm), il est sensible à la photooxydation. La dégradation du polymère est amorcée par des impuretés chromophores capables d'absorber en UV-visible en produisant des radicaux qui vont réagir avec le polymère (41, 42).

La première étape de la réaction d'oxydation consiste à arracher un hydrogène en α de l'oxygène suivi de la fixation d'une molécule d'oxygène.

Le radical peroxyde est susceptible d'arracher un hydrogène du polymère pour donner un hydroperoxyde. Les hydroperoxydes formés sont instables thermiquement et photochimiquement et se décomposent en un radical alkoxyde PO^\bullet et un radical hydroxyle $^\bullet\text{OH}$.

Ce radical peroxyde peut également se recombiner avec un radical semblable pour former un tetroxide. Les tetroxides sont également instables et vont à leur tour se décomposer pour donner des radicaux alkoxydes avec libération de molécules d'oxygène.

Les radicaux alkoxydes ainsi générés peuvent évoluer suivant trois voies :

1- décomposition du radical par un processus de coupure en β qui produit un groupement carbonyle, de type formiate, et un radical alkyle qui va, à son tour, s'oxyder pour former encore un formiate.

2- réaction en cage entre le radical alkoxy et le radical hydroxyle avec formation d'une fonction ester et d'une molécule d'eau.

3- le radical alkoxy pourrait également évoluer pour donner un hémiacétal après avoir arraché un hydrogène du polymère. Les hémiacétals étant thermiquement instables, ils vont se décomposer pour former des alcools et des aldéhydes qui vont s'oxyder en acides carboxyliques.

Seuls les deux premières voies ont été mises en évidence, la troisième n'a pas été observée.

2.4.2. Vieillessement du PEO en solution

Le PEO a fait l'objet d'études de vieillissements en solution, soit dans l'eau, soit en milieu organique.

2.4.2.1. Vieillessement radiochimique en solution aqueuse

Les effets des radiations ionisantes sur le PEO en solution ont été étudiés. En effet, plusieurs travaux (43-45) ont été consacrés à l'étude du mécanisme du vieillissement radiochimique du PEO en solution aqueuse, que ce soit en absence ou en présence d'oxygène. L'ensemble de ces travaux a permis de montrer que les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ générés par radiolyse de l'eau sont responsables de l'amorçage de l'oxydation avec formation des radicaux alkyles.

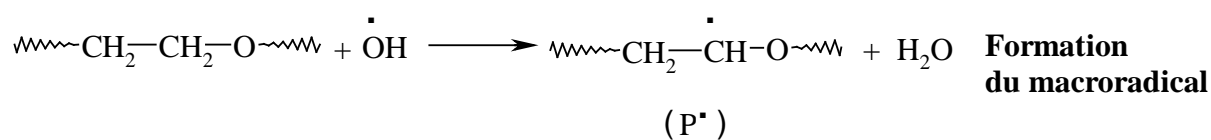
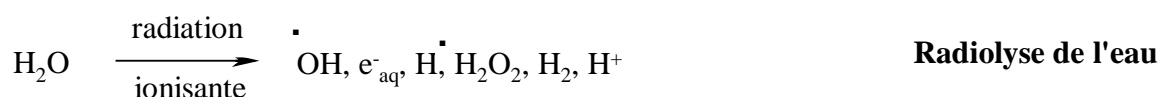


Schéma 4 : Mécanisme de radiooxydation du PEO en solution aqueuse (43-45).

En milieu désoxygéné, ces radicaux alkyles se recombinent provoquant ainsi la réticulation du polymère.

En présence d'oxygène, en solution très diluée, c'est le mécanisme de coupures de chaînes qui prédomine. Les radicaux alkyles réagissent avec l'oxygène moléculaire avec formation de macroradicaux peroxy secondaires PO_2^\bullet . Plusieurs voies sont ensuite envisagées quant à l'évolution de ces radicaux :

- Hydroperoxydation en chaîne propagée par les radicaux PO_2^\bullet .
- Décomposition monomoléculaire à 6 centres des radicaux PO_2^\bullet avec coupure des macromolécules et libération de molécules de formaldéhyde, de formiates macromoléculaires, d'aldéhydes macromoléculaires et de radicaux alkoxy primaires PO^\bullet .
- Réaction en chaîne de dégradation oxydante propagée par attaque intramoléculaire ou intermoléculaire par les radicaux PO^\bullet .
- Réaction de terminaison des chaînes d'oxydation par dismutation des radicaux PO^\bullet . Parmi les produits d'oxydation formés, il y a des formiates et des aldéhydes.

2.4.2.2. Vieillessement photochimique en solution aqueuse

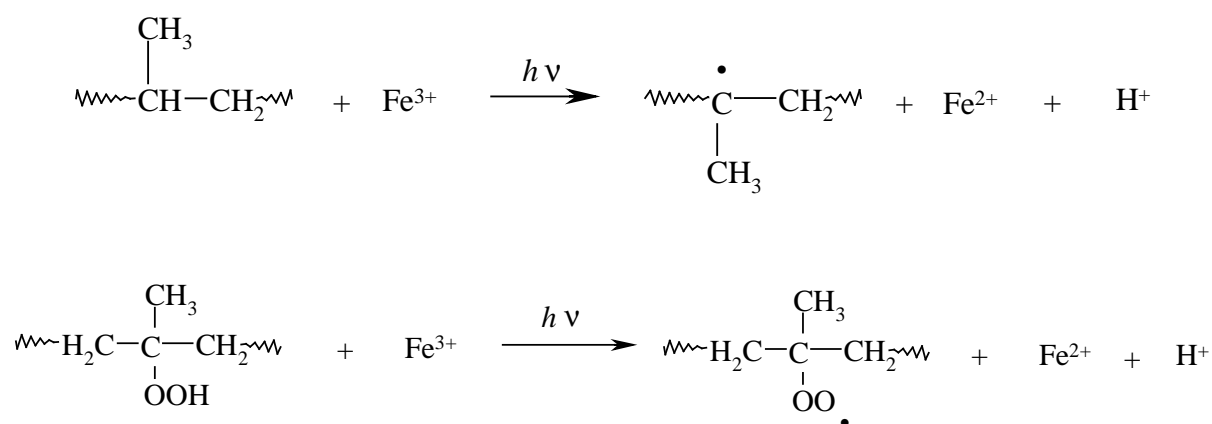
Le photovieillessement ($\lambda > 300 \text{ nm}$) du poly(oxyde d'éthylène) en solution aqueuse et en présence d'oxygène a fait l'objet d'une étude préliminaire (46). Le suivi de la photooxydation du PEO en solution aqueuse a été réalisé par spectroscopie IR, viscosimétrie et chromatographie d'exclusion stérique. Les produits ont été identifiés par traitements chimiques couplés à des analyses infrarouges. Les traitements de dérivation chimique utilisés sont les traitements SF_4 , NH_3 et l'exposition à des vapeurs d'acide formique. Ces premiers résultats ont montré que le PEO en solution aqueuse présente une grande sensibilité à la photooxydation avec formation de produits carbonylés : les formiates macromoléculaires (1720 cm^{-1}) formés de façon majoritaire, les esters macromoléculaires (1750 cm^{-1}) et un troisième produit a également été identifié comme des ions HCOO^- de l'acide formique (1595 cm^{-1}). Ce dernier produit n'avait pas été observé lors de la photooxydation du PEO à l'état solide. Les analyses en SEC et en viscosimétrie ont montré que la photooxydation conduisant à une diminution des masses molaires.

2.4.3. Influence des métaux de transition sur la photooxydation du PEO

Il a été montré que le Fe(III) accélérât la photodégradation de nombreux polymères (47) parmi lesquels nous pouvons citer le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le

poly(méthyle méthacrylate), le poly(alcool vinylique) (PVA), le poly(chlorure de vinyle) (PVC), le poly(oxyde d'éthylène) (PEO) (27), le poly(éthylène glycol) (PEG), etc...

L'irradiation du polypropylène (PP) par exemple à courtes et à grandes longueurs d'onde en présence de FeCl_3 a montré que FeCl_3 accélère la photodégradation du polymère (48, 49). En effet, ces travaux ont montré que FeCl_3 peut intervenir à des niveaux différents du mécanisme de photodégradation en fonction de la longueur d'onde utilisée. FeCl_3 est susceptible d'arracher un atome d'hydrogène présent sur un atome de carbone tertiaire sous irradiation à courte longueur d'onde suivant un mécanisme de catalyse redox :



Plusieurs travaux ont été récemment consacrés à l'étude du comportement photochimique en solution anhydre (acétonitrile ou nitrométhane) et à l'état solide du PEO dopé avec des sels métalliques (FeCl_3 , NiCl_2 , CoCl_2 , CuCl_2) en présence d'oxygène (27, 33, 42, 47, 50-54). Les irradiations ont été réalisées à courte longueur d'onde ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

L'irradiation du PEO dans des solvants aprotiques (acétonitrile ou nitrométhane) en présence d'oxygène à $\lambda = 254 \text{ nm}$ provoque une diminution de la viscosité et des masses molaires moyennes et donc un processus de coupures de chaînes. Des produits d'oxydation carbonylés et hydroxylés/ hydroperoxydes ont été observés sans être identifiés (50).

L'ajout de sels de métaux de transition comme FeCl_3 , CuCl_2 , CoCl_2 ou NiCl_2 provoque d'une part, la formation de complexes PEO-sels métalliques dans les solvants aprotiques (acétonitrile ou nitrométhane) et d'autre part, accélère la dégradation du PEO.

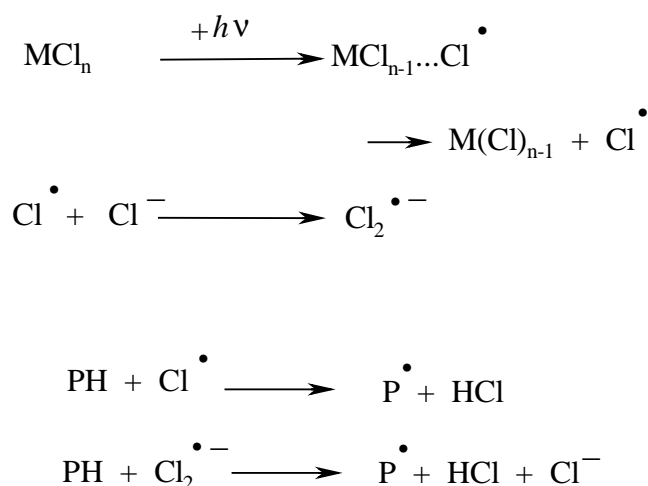
L'effet des sels utilisés diminue dans l'ordre décroissant suivant :



L'action catalytique la plus efficace a donc été observée avec le PEO dopé au FeCl_3 .

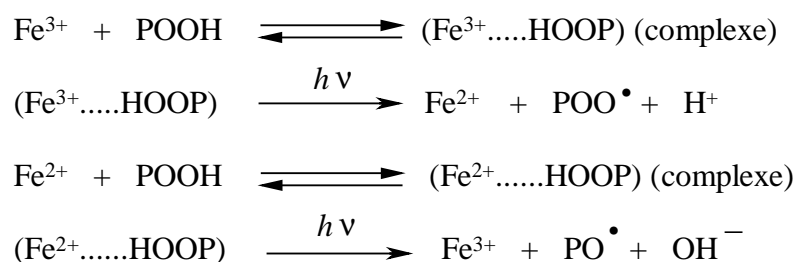
L'augmentation de la concentration en Fe(III) permet d'accroître la vitesse de dégradation du polymère sans pour autant modifier son mécanisme de photooxydation.

L'effet catalytique que présentent ces sels métalliques sur la photooxydation du PEO, est dû à l'absorption des sels de métaux de transition à la longueur d'onde d'irradiation (254 nm). Ces sels métalliques excités conduisent à un transfert de charge du ligand vers le métal. De plus, la photolyse directe des sels de métaux de transition conduit à la génération de radicaux chlore Cl^\bullet et de radicaux anions $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ou même de radicaux superoxydes $\text{O}_2^{\bullet-}$ considérés comme les amorceurs de la réaction de dégradation du PEO dans le cas des sels chlorés. Le radical anion $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ est un oxydant puissant ($E^\circ = 0,23\text{V}$) (47).



Les ions des métaux de transition de valences variables sont également capables de former facilement des complexes avec les groupements hydroperoxydes (OOH) (42). Ces complexes, sous l'effet des irradiations UV, se décomposent pour former des radicaux peroxydes (POO^\bullet) et/ou alkoxydes PO^\bullet .

Le mécanisme de décomposition des hydroperoxydes par le Fe^{3+} , par exemple, est le suivant :



Conclusion :

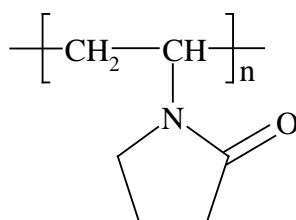
L'influence des métaux de transition tel que le Fe(III) sur la photodégradation du PEO a été étudiée à l'état solide et en milieu organique et a montré l'effet catalytique du Fe(III), mais aucune étude ne rapporte l'effet du Fe(III) sur la dégradation du PEO dans l'eau.

2.4.4. Influence de l'état physique du PEO sur la photooxydation

La comparaison de la photooxydation du PEO et du PEO dopé aux sels de métaux de transition (53), a montré que l'oxydation était plus rapide en solution qu'à l'état solide sous forme de film. Ce résultat a été expliqué par le fait qu'à l'état solide, les échantillons sont moins homogènes, et, de plus, la phase cristalline est majoritaire, or elle est plus photorésistante que la phase amorphe (53). L'accès des espèces actives (radicaux et ions radicalaires) aux macromolécules dans la phase solide dense est restreint. Par conséquent, toutes les photoréactions dans les films sont plus lentes, moins efficaces et se produisent seulement sur une couche superficielle. Ils ont également montré que le degré de cristallinité dans les films de PEO irradiés est plus élevé à cause de la dégradation rapide de la phase amorphe.

3. La Poly(N-vinyl pyrrolidone) (PVP)

La poly(N-vinyl pyrrolidone) (PVP) est un polymère hydrosoluble synthétique non-ionique. Il se présente sous forme d'une poudre blanche. Sa formule chimique est la suivante :



La masse molaire d'une unité dans la PVP est de 111 g mol⁻¹.

3.1. Propriétés physico-chimiques

De part la nature de son unité monomère, la PVP possède des propriétés amphiphiles. En effet, la partie amide confère des propriétés hydrophiles et polaires importantes, et les

groupements méthylènes confèrent, eux, des propriétés hydrophobes. De part ses propriétés amphiphiles, la PVP est soluble dans l'eau et dans de nombreux solvants organiques (1, 55).

3.1.1. Propriétés physiques

Selon le spectre de diffraction X d'un échantillon de PVP, le polymère est essentiellement amorphe et sa température de transition vitreuse (T_g) est de 175°C (55). Celle-ci peut être considérablement diminuée en présence d'eau. Les films de PVP sont rigides et transparents. Cependant, la présence de fortes interactions dipôle-dipôle intramoléculaires impose une mise en œuvre à haute température.

L'indice de réfraction de la PVP solide est de $n_D^{25^\circ\text{C}} = 1,53$ (1) et la densité moyenne est de $d = 1,20 \pm 0,01 \text{ g cm}^{-3}$ (1, 56).

La PVP est un polymère soluble dans l'eau et hygroscopique. La quantité d'eau présente en équilibre avec la PVP est égale approximativement à un tiers de l'humidité relative. 0,5 mol d'eau est associé par unité monomère, autant que la quantité d'eau qui permet l'hydratation des protéines (55).

Les valeurs de la viscosité intrinsèque (η) en fonction des masses molaires sont rapportées dans la littérature à $T = 25^\circ\text{C}$ (55) :

K-15 : $M_w = 10000 \text{ g mol}^{-1}$, soit $[\eta] = 7,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

K-30 : $M_w = 40000 \text{ g mol}^{-1}$, soit $[\eta] = 22,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

K-60 : $M_w = 160000 \text{ g mol}^{-1}$, soit $[\eta] = 76 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

K-60 : $M_w = 360000 \text{ g mol}^{-1}$, soit $[\eta] = 160 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

3.1.2. Propriétés chimiques

La PVP (à l'état solide ou en solution) se caractérise par une grande stabilité face au stockage dans les conditions normales et une bonne résistance chimique. Ce polymère est aussi compatible avec de nombreuses résines et agents de modification hydrophiles et hydrophobes (55). Cependant, la PVP peut réticuler par formation de gel insoluble dans l'eau soit par chauffage à l'air à 150°C ou bien par mélange avec le peroxydisulfate d'ammonium en chauffant à 90°C pendant 30 minutes (55). L'exposition de la PVP à la lumière en présence de composés diazo ou d'agents oxydants comme le dichromate peut provoquer la gélification du polymère (55). Le chauffage d'une solution aqueuse de PVP en présence d'une base forte

comme le métasilicate de sodium ou le phosphate de trisodium induit la précipitation du polymère (55) qui est due à l'ouverture du cycle pyrrolidone suivi de réactions entre les différentes chaînes présentes (réticulation).

La PVP peut former des complexes instables avec plusieurs substances telles que les cations Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} à l'état solide, en solution aqueuse et dans l'éthanol à température ambiante (57, 58) .

Les constantes de stabilité M^{n+} -PVP ont été déterminées selon la méthode de Miller-Dorough (57). Concernant les complexes Fe^{3+} - PVP et Co^{2+} - PVP, ces constantes sont de l'ordre de 10 et 0,6 respectivement.

Il semble toutefois que l'interaction de la PVP avec ces cations métalliques soit plus faible dans l'eau pour plusieurs raisons (57) :

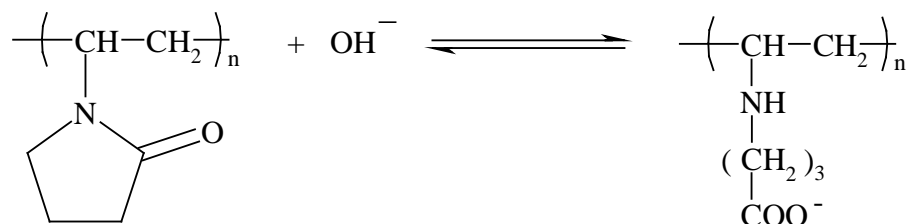
- les cations métalliques sont solvatés dans l'eau et dans l'éthanol absolu, mais les aqua-cations sont plus stables que les cations métalliques solvatés par des alcools.
- Les liaisons hydrogènes formées entre l'eau et la PVP sont plus fortes que celles formées entre la PVP et l'alcool.

Avec l'iode, la PVP forme des complexes très stables (55, 59) (si stables qu'il est impossible d'extraire l'iode avec le chloroforme).

De même, des complexes formés par liaisons hydrogènes entre la PVP et des polyacides tels que le poly(acide acrylique) (55, 60) ont été observés. Ils sont photostables (61). Bien que ces complexes PVP/PAA soient insolubles dans l'eau, l'alcool ou encore l'acétone, la réaction peut être réversible en neutralisant le polyacide par une base. Les études spectrales ont montré que les liaisons hydrogènes responsables de la complexation sont aussi prépondérantes que dans le cas des protéines (55).

Outre l'iode et des polyacides, la PVP forme aussi des complexes avec des composés acides (acides organiques et phénols) par liaisons hydrogènes (62). Ces complexes diminuent la solubilité de la PVP dans l'eau. La stabilité de ce type de complexe est liée à la force de l'acidité de ces composés acides. Il a été également montré que la PVP forme des complexes avec des toxines, des produits chimiques toxiques, des médicaments en réduisant leur toxicité (55).

La présence d'acide ou de base en solution aqueuse à 100°C conduit à l'ouverture de quelques cycles pyrrolidones pour donner des unités d'acides γ -aminobutyrique (1). En solution alcaline, l'acide est sous sa forme ionique :



En plus de ces deux formes, on trouve aussi la contribution de la forme zwitterionique et de la forme protonnée (cationique) qui dépendent fortement du pH du milieu.

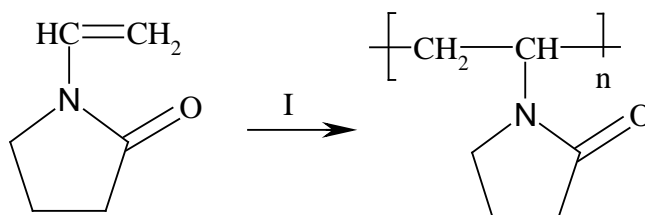
Il a été montré que le pH est très important puisqu'il peut déplacer l'équilibre lactame - aminoacide. En effet, on obtient une faible quantité d'aminobutyrique à partir de $\text{pH} \leq 3-3,5$ à 25°C (63).

3.1.3. Propriétés biologiques

La structure de la PVP est similaire à celle des protéines naturelles, ce qui confère de nombreux intérêts biologiques à ce polymère. En effet, la PVP est capable de complexer de nombreuses molécules telles que le sulfate d'ammonium, l'acide trichloracétique, le β -carotène (insoluble dans l'eau normalement), l'iode (réduisant ainsi la toxicité de l'iode) et les polyacides. De plus, la PVP est physiologiquement inactive (1, 55).

3.2. Synthèse

La poly(N-vinyl pyrrolidone) est généralement synthétisée par voie radicalaire en solution aqueuse à partir de l'unité monomère N-vinyl-2-pyrrolidone. On utilise généralement un peroxyde comme catalyseur comme par exemple le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde de benzoyle mais aussi de l'azobisbutyronitrile et de l'ammoniaque ou une amine comme initiateur (55, 64). Elle peut aussi être synthétisée de manière cationique (avec BF_3 par exemple) ou anionique avec le KNH_2 . La PVP est vendue selon quatre grades différents : K-15, K-30, K-60 et K-90 avec respectivement des masses molaires de 10000, 40000, 160000, et $360000 \text{ g mol}^{-1}$.



3.3. Applications

La poly(N-vinylpyrrolidone) fut développée pour la première fois dans les années 1930 en Allemagne par le docteur *W. Repp* et fut utilisée à des fins médicales pendant la deuxième guerre mondiale pour remplacer le plasma sanguin (55, 59). Ce n'est qu'en 1950 que la PVP fut commercialisée aux Etats Unis par la General Aniline & Film Corporation. De nos jours, la PVP a trouvé de nombreuses applications dans le domaine de la médecine, de l'industrie pharmaceutique, des cosmétiques, des textiles, des peintures, des adhésifs et dans l'industrie du papier (55).

- La PVP rentre dans la formulation de certains médicaments comme par exemple certains contraceptifs oraux.
- C'est un agent thérapeutique capable de complexer certains produits toxiques ingérés par accident.
- Le complexe qu'elle forme avec l'iode est germicide. Il est très utilisé comme composant dans les cosmétiques, les shampoings et les sprays et c'est aussi un agent de stabilisation de la bière.
- La PVP montre également d'excellentes propriétés d'adhésion sur le verre.
- Elle joue aussi un rôle important dans la protection et la stabilisation des dispersions colloïdales des métaux nobles tels que le palladium (57).
- La PVP rentre dans la fabrication de lentilles de contact (65).
- La PVP, grâce à son pouvoir de complexation, est utilisée comme agent de décapage des teintures.
- La PVP est utilisée comme support pour le greffage de monomères dans la production de fibres synthétiques dans le but d'améliorer leur affinité avec les teintures et leurs propriétés antistatiques.

3.4. Vieillissement de la PVP

La dégradation de la PVP a fait l'objet de peu d'études, en particulier à l'état solide.

3.4.1. Vieillissement thermique de la PVP à l'état solide

Le vieillissement thermique de la PVP a été étudié par Analyse Thermogravimétrique Dynamique (ATG) entre 200-600°C sous atmosphère d'azote mais également sous atmosphère d'oxygène, à différentes vitesses de chauffage (66). Le spectre IRTF des composés volatils libérés lors de la dégradation du polymère montre que la PVP se dégrade

thermiquement en présence ou en absence d'oxygène, majoritairement par libération de molécules de pyrrolidone et décomposition des séquences polyènes formées. Le mécanisme proposé est résumé dans le *schéma 5* :

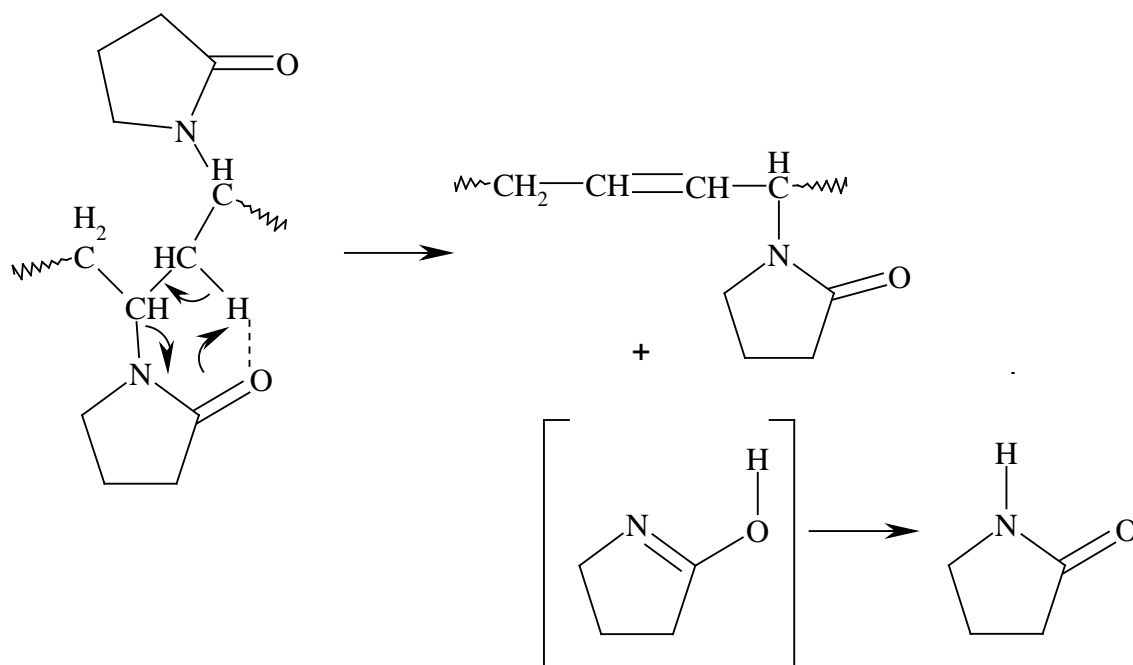


Schéma 5 : Mécanisme de dégradation thermique de la PVP entre 200-600°C (66).

3.4.2. Vieillissement de la PVP en solution aqueuse

La dégradation de solutions aqueuses de PVP a été étudiée dans des conditions de vieillissements radiochimique et photochimique (à courte longueur d'onde).

La dégradation photochimique de la PVP à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300$ nm) n'a jamais été étudiée, à l'état solide ou en solution dans l'eau.

3.4.2.1. Vieillissement radiochimique

Il a été observé que le mécanisme de vieillissement radiochimique de la poly(N-vinylpyrrolidone) en solution aqueuse en absence d'oxygène dépendait de la concentration en PVP (67-70). En effet, le radiovieillissement soit par rayons γ (67) ou par faisceau d'électrons (70) d'une solution aqueuse de PVP est gouverné par un mécanisme de coupures de chaînes quand la solution est très diluée, et par un mécanisme de réticulation aux concentrations plus élevées qui produit un hydrogel. La concentration exacte à laquelle se

produit le changement (coupures de chaînes ou réticulation) se place entre 0,3 et 0,5%. La masse molaire du polymère ne semble pas avoir d'influence sur cette concentration.

En présence d'oxygène, le mécanisme de coupures de chaînes est favorisé, même en solution relativement concentrée en PVP. Il est donc préférable de désoxygéner la solution avant de la soumettre aux irradiations ionisantes si l'objectif est de préparer un hydrogel (67, 69, 70).

Lors de l'irradiation d'une solution aqueuse concentrée de PVP et désoxygénée, une période d'induction est observée au cours de laquelle se produit la recombinaison, puis au point de gel la formation d'un réseau infini de molécules ramifiées. Après cela, la réticulation augmente très rapidement d'après la diminution du taux de gonflement et atteint son taux de réticulation maximal (67, 69).

Comme dans le cas de la radiolyse du PEO, trois espèces primaires réactives ont été identifiées : $\cdot\text{OH}$, e^-_{aq} et $\text{H}\cdot$ (schéma 6) (69, 70). Ce sont principalement les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ générés par radiolyse de l'eau qui sont responsables de la formation de deux types de macroradicaux alkyles (schéma 6). En milieu désoxygéné, ces radicaux alkyles se recombinent provoquant ainsi la réticulation du polymère.

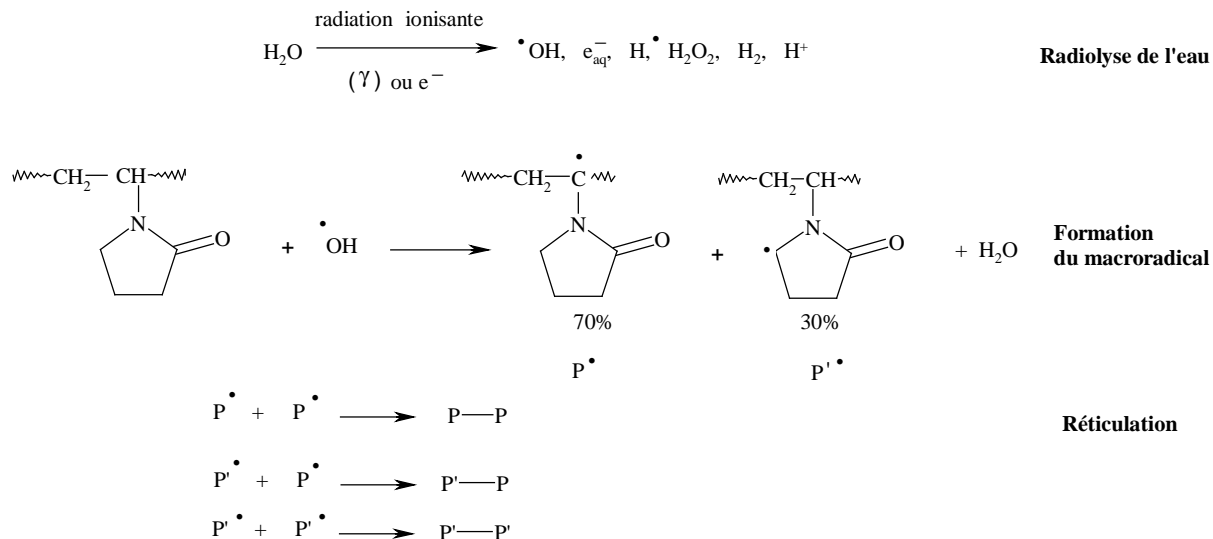


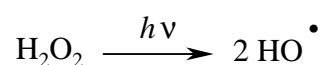
Schéma 6 : Mécanisme du vieillissement radiochimique de la PVP en solution aqueuse en milieu désoxygéné (67, 69, 70).

3.4.2.2. Vieillissement photochimique à courte longueur d'onde

Quelques travaux ont été consacrés à l'étude du vieillissement photochimique de la PVP à courte longueur d'onde (généralement $\lambda = 254 \text{ nm}$) en présence et en absence

d'oxygène en solution aqueuse. Les résultats ont montré la formation d'un hydrogel provoqué par la réticulation de la PVP (71). Pour expliquer ce phénomène de réticulation, des hypothèses sont avancées. D'une part, en absence d'oxygène, la réticulation peut être induite par une coupure homolytique de la liaison -C-N- conduisant à la libération de la pyrrolidone et à la formation d'un macroradical car la PVP absorbe dans la région 200-280 nm. D'autre part, en présence d'oxygène, il est plus probable que la réticulation soit due à la formation de peroxydes suivis de leur décomposition en générant des macroradicaux. Ces différents macroradicaux formés en présence ou en absence d'oxygène se recombinent, créant ainsi des liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires provoquant une réticulation du polymère (71).

La formation de l'hydrogel à base de PVP est plus rapide en présence de peroxyde d'hydrogène H₂O₂ (72). En effet, la photolyse directe de H₂O₂ conduit à la création de radicaux hydroxyles HO[•] avec un rendement quantique de $1,7 \pm 0,4$ (42). Ces radicaux vont réagir avec la PVP pour générer des macroradicaux qui sont susceptibles de se recombinaison induisant la réticulation du polymère en solution.



La présence simultanée de H₂O₂/Fe³⁺ permet également la formation de l'hydrogel (*schéma 7*). Effectivement, dans ces conditions, la réaction de Photo-Fenton produit également des radicaux hydroxyles par absorption d'un photon à plus grandes longueurs d'onde ($\lambda_{\text{exc}} = 320\text{-}400 \text{ nm}$) (72).

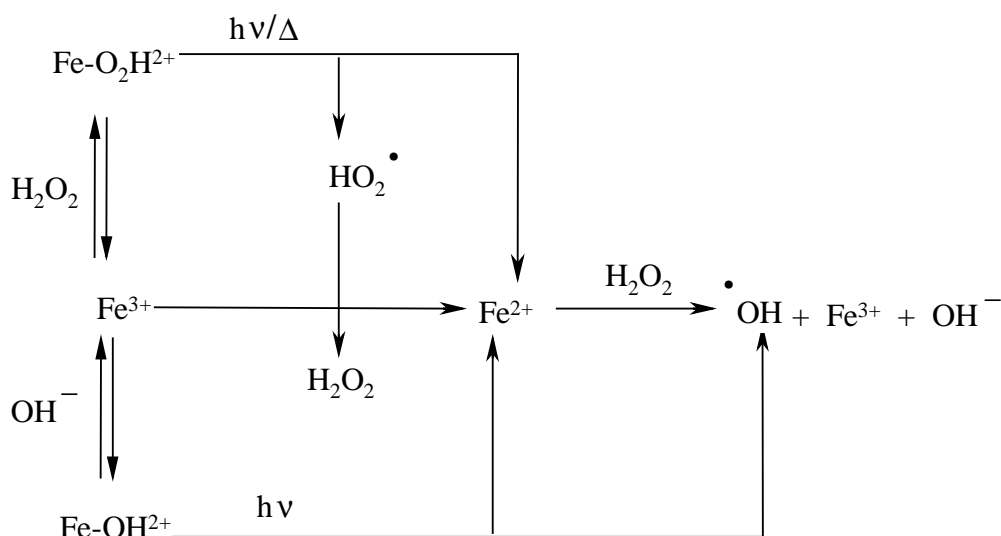


Schéma 7 : Réaction de Photo-Fenton (72).

Il est important de souligner que la réticulation dépend à la fois de la dose d'irradiation émise et de la concentration en H_2O_2 (72, 73). Dans tous les cas, l'hydrogel formé est irréversible (permanent).

Kaczmarek *et al* ont montré qu'à des doses d'irradiation relativement faibles, c'est la dégradation du polymère par coupures de chaînes qui prédomine. La dégradation de la PVP est rapide en présence de FeCl_3 et encore plus rapide en présence de H_2O_2 (73). Les radicaux HO^\bullet et HOO^\bullet provenant de la photolyse de H_2O_2 sont plus efficaces comme agents accélérateurs de la dégradation des polymères que les radicaux Cl^\bullet libérés par FeCl_3 par absorption de photons. De plus, plus la concentration de H_2O_2 est importante, plus la dégradation est rapide.

4. Le fer dans l'environnement

4.1. Introduction

Le fer est le métal de transition le plus abondant dans l'environnement. Il est présent dans les roches, dans les sols, dans le compartiment aquatique (complexe soluble ou bien suspension d'oxydes insolubles) et dans l'atmosphère (nuages, aérosols). Il est nécessaire à la vie de nombreuses espèces et il joue un rôle très important dans la biosphère vis-à-vis de l'activité des protéines et des enzymes (74).

Le fer en phase solide (majoritairement du Fe(III)) est essentiellement lié à l'oxygène pour former des hydroxydes et des oxydes de fer amorphes qui jouent un rôle très important

dans le cycle naturel du fer dans les systèmes biologiques. Il existe de nombreux oxy-hydroxydes de fer et les plus courants sont l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) et la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$). La goethite est la forme cristalline la plus stable thermodynamiquement (75). Ils sont peu solubles dans l'eau mais ils absorbent fortement la lumière jusqu'à 700 nm et peuvent subir des réactions de photodissolution.

Dans les eaux naturelles, les ligands forts tels que les carboxylates peuvent induire la dissolution des oxydes de Fe(III) présents en suspension ou dans les sédiments. En effet, en présence de composés tels que les acides mono ou dicarboxyliques, beaucoup d'auteurs ont observé une photodissolution réductrice des oxy-hydroxydes de fer et considéré une oxydation du composé organique complexant. Pour ces raisons les oxy-hydroxydes de fer sont parmi les composants les plus chimiquement réactifs de la matière en suspension dans le compartiment aquatique (76). Tous ces phénomènes ont une influence sur le cycle du fer dans l'environnement.

Le fer peut être complexé par différents types de ligands : carboxylates (77), phénolate (78), anions inorganiques tels que les ions chlorure (79). Il est également impliqué dans les réactions d'oxydoréduction avec de nombreux métaux comme le chrome (80) ou le cuivre (81).

Dans les compartiments aquatiques, sa concentration peut varier de $0,2 \text{ nmol L}^{-1}$ dans les eaux de surface des océans (82) à $400 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ dans les nuages urbains pollués (83). Dans certaines eaux de ruissellement particulièrement acides, la concentration peut être plus importante si le sol considéré a une teneur en fer élevée.

Du point de vue de l'environnement, le fer reste toujours le métal de transition le plus important en raison de sa concentration qui est en général d'un ordre de grandeur plus élevée que celle des autres métaux de transition.

Globalement, le fer dans les milieux naturels (lacs, rivières ...) est majoritairement sous forme de Fe(III) plutôt que de Fe(II). La faculté du Fe(II) à s'oxyder et du Fe(III) à se réduire de manière cyclique est un phénomène essentiel pour la chimie et la biologie de l'eau.

Parmi les espèces de fer solubles dans l'eau, on retrouve les complexes aqueux suivants :

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$, éventuellement $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$ selon le pH et la concentration. Eberle et Palmer (84) ont mesuré les concentrations en fer et identifié les différentes espèces solubles dans le Rhin : sur $407 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Fe(III) total, seulement $1,6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Fe(III) est sous forme vraiment dissoute (après filtration à $0,4 \text{ } \mu\text{m}$), dont 39 % de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, 28 % de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$ et

13% de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$, le reste des espèces solubles n'a pas été identifié mais peut être des colloïdes de Fe(III) soluble. La grande différence entre les espèces vraiment solubles et la concentration en fer total mesurée peut être aussi attribuée à des oxydes, des colloïdes de plus grandes tailles et des complexes avec la matière organique.

4.2. Les espèces de Fe(III) en solution aqueuse

Le fer dans son état d'oxydation (+3) va former des complexes de faible masse molaire tels que :

- Le monomère $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, correspondant au cation Fe^{3+} entouré de 6 molécules d'eau, noté plus simplement Fe^{3+} (figure 7).

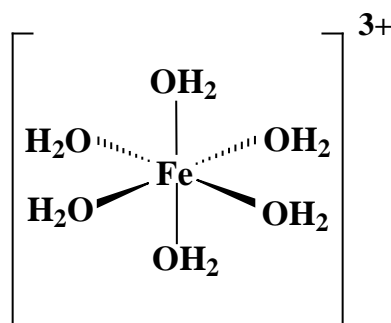


Figure 7 : Structure octaédrique du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

- Le monomère $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ ou $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ dans lequel une molécule d'eau a été substituée par un groupement hydroxyde.
- Le monomère $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ dans lequel deux molécules d'eau ont été substituées par deux groupements hydroxydes.
- Le dimère $[(\text{Fe})_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$ ou $(\text{Fe})_2(\text{OH})_2^{4+}$ dont la structure est décrite dans la figure suivante :

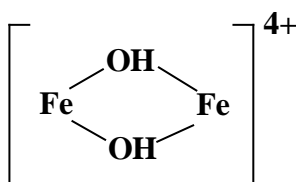


Figure 8 : Structure proposée pour le dimère de Fe(III) (85)

Le Fe(III) peut aussi donner des oligomères hydrosolubles $[\text{Fe}_n(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_x]^{(3n-m)+}$ tels que :

- Des complexes trimères qui semblent exister sous deux formes possibles, $[\text{Fe}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ ou $[\text{Fe}_3(\text{OH})_3]^{6+}$ et $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{14}]^{5+}$ ou $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ représentées sur la figure suivante :

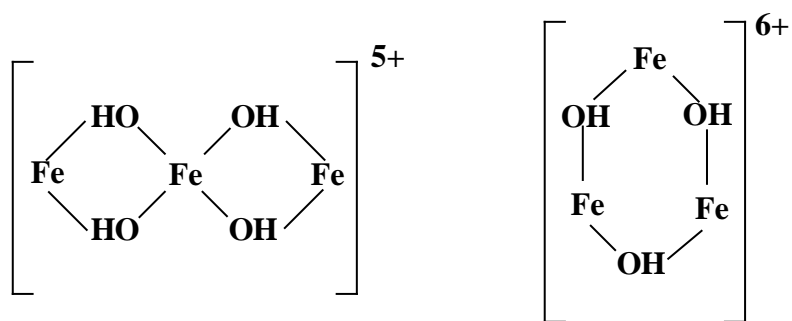


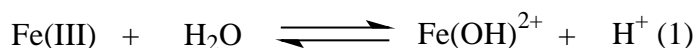
Figure 9: Structures proposées pour les trimères de Fe(III) (85)

- Des oligomères, des polymères ou des agrégats de Fe(III) solubles sont également présents en solution mais leur structure n'a jamais été identifiée de manière précise.
- Enfin, des oxydes de Fe(III) sont également présents sous forme de particules en suspension comme par exemple : α et γ -FeOOH (goethite et lépidocrocite), α et γ -Fe₂O₃ (hématite et magnétite) ou encore Fe(OH)₃ (ferrihydrite).

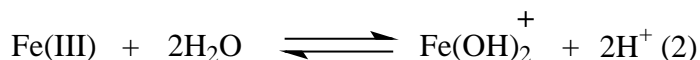
Ces différentes espèces de Fe(III) ont une réactivité chimique et un comportement sous irradiation distincts en solution aqueuse. Des études antérieures ont montré que la spéciation du Fe(III) dépend de plusieurs facteurs dont le pH et la concentration initiale en Fe(III).

a- Influence du pH

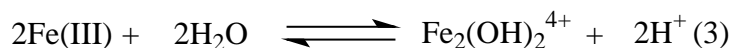
L'influence du pH est directement liée aux équilibres de dissociation qui régissent, en partie, la distribution des différentes espèces de Fe(III) en solution aqueuse. Dans des domaines de $\text{pH} \leq 5$, plusieurs ions ferriques existent en solution aqueuse : Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ et le dimère $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ à plus forte concentration en fer. La distribution de ces espèces est normalement contrôlée et gouvernée par les équilibres suivants :



$$K_1 = 2,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$



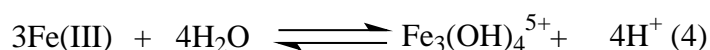
$$K_2 = 1,3 \times 10^{-8} (\text{mol.L}^{-1})^2$$



$$K_3 = 6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Les valeurs des constantes d'équilibre ont été déterminées (86), à 298 K et avec une force ionique de 0,03 mol.L⁻¹ (87). La proportion de chacun des complexes monomères dépend du pH de la solution.

On peut ajouter une autre réaction d'équilibre du Fe(III) qui conduit au complexe trimère.



$$K_4 = 1,7 \times 10^{-6} (\text{mol.L}^{-1})^2$$

La formation des espèces monomère Fe(OH)₂⁺ et dimère Fe₂(OH)₂⁴⁺ a également été décrite à partir de l'espèce Fe(OH)²⁺ (88).



Sur la **figure 10**, nous avons représenté la distribution des trois complexes aqueux de Fe(III) de bas poids moléculaires en fonction du pH. Cette distribution a été déterminée à partir des constantes d'équilibre citées précédemment.

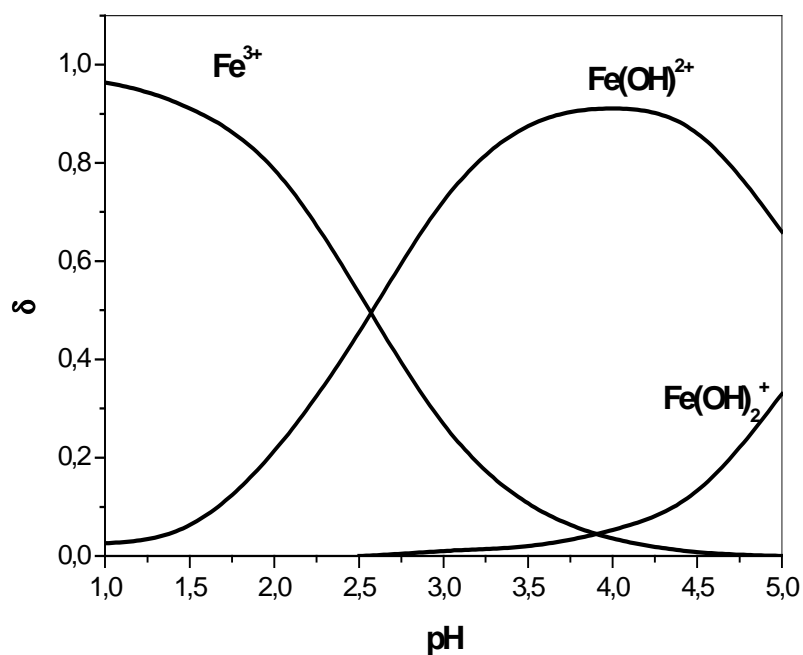


Figure 10 : Diagramme de distribution des complexes monomères de Fe(III) en fonction du pH, à 298 K et à force ionique égale à $0,03 \text{ mol L}^{-1}$.

b- Influence de la concentration

Les espèces de Fe(III) présentes dans la solution dépendent aussi de la concentration initiale en Fe(III). En effet, des domaines de prédominance de ces complexes ont été établis en fonction à la fois du pH et de la concentration (87) (figure 11).

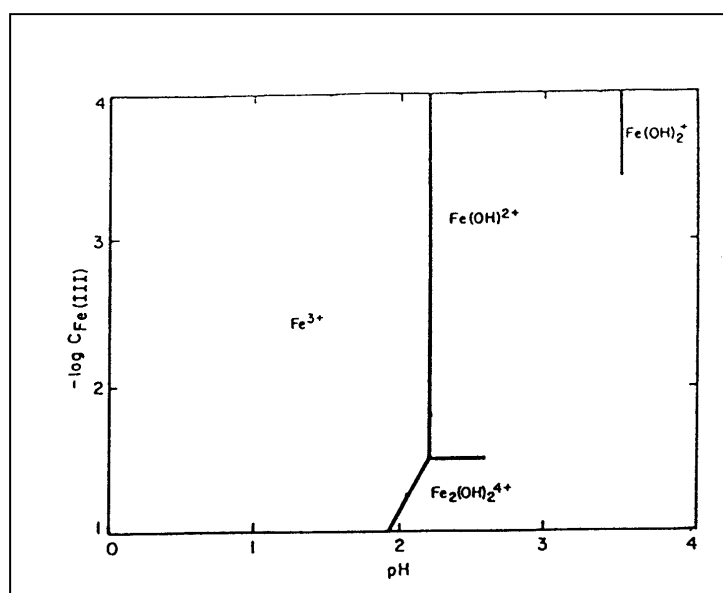


Figure 11 : Domaine de prédominance des complexes de Fe(III) en fonction à la fois du pH et de la concentration (87).

D'après la figure ci-dessus, les complexes dimères seront seulement présents dans des solutions très concentrées en Fe(III) ($> 5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$).

4.3. Propriétés spectrales des espèces de Fe(III)

Les différences structurales des espèces monomères de Fe(III) en solution aqueuse impliquent que leurs spectres d'absorption UV-visible sont différents (**figure 12**). Le spectre d'absorption d'une solution de fer dépendra donc de la présence et de la proportion de chaque espèce en solution. Il va évoluer en même temps que les équilibres s'instaurent.

- Le spectre d'absorption UV-visible du complexe Fe^{3+} ou $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ présente un maximum à 240 nm, avec un coefficient d'absorption molaire de 3850 à 4500 $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (79, 89, 90).

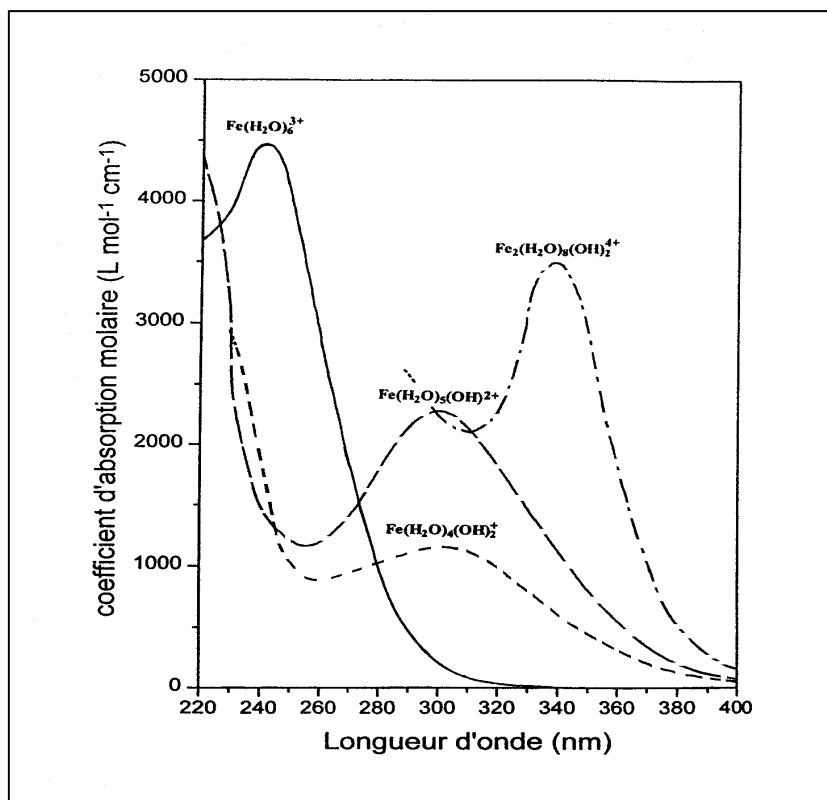


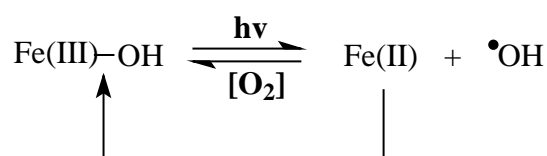
Figure 12 : Spectres d'absorption UV-visible des complexes aqueux de Fe(III)

- Le spectre d'absorption UV-visible du complexe $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ ou $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_2^{2+}$ est caractérisé par un maximum à 297 nm avec un coefficient d'absorption molaire de l'ordre de $2000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (86, 91).
- Le maximum d'absorption du complexe $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ou $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ se situe également à 297 nm avec un coefficient d'absorption molaire mal défini, compris entre 1100 (92) et $1800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (90).
- Le spectre d'absorption UV-visible du dimère $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ou $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$ a un maximum à 335 nm avec un coefficient d'absorption molaire variant selon les auteurs de 3500 (89) à $8300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (90).
- Les agrégats solubles de Fe(III) (ou colloïdes), espèces que l'on observe dans des solutions vieilles de Fe(III) et de concentration inférieure à $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, présentent une absorption continue et croissante de 500 à 200 nm. Il n'existe cependant pas de données plus précises sur leur caractérisation en spectrophotométrie UV-visible.

4.4. Comportement des complexes aqueux de Fe(III) sous excitation lumineuse

En 1949, Evans et Uri (93) ont été les premiers à montrer l'activité photochimique des sels ferriques. Ils ont mis en évidence, la photopolymérisation de l'acrylonitrile et du méthacrylate de méthyle dans une solution de FeCl_3 .

En 1953, Bates et Uri (94) ont montré l'activité des ions ferriques sous la lumière UV. En effet l'irradiation des ions ferriques conduit à l'oxydation des composés organiques en solution. L'agent responsable de cette réaction est supposé être le radical hydroxyle formé *via* la photodissociation de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$.



Dans les vingt dernières années, le comportement photochimique des différents complexes aqueux du Fe(III) a fait l'objet de nombreuses études. Différents auteurs se sont attachés à déterminer l'efficacité de cette réaction en évaluant les rendements quantiques de formation du fer(II) et des radicaux hydroxyles. D'autre part, ils ont également prouvé que l'efficacité de formation des radicaux hydroxyles dépendait des espèces de Fe(III) présentes en solution aqueuse, de la longueur d'onde d'irradiation et du pH.

Lors de cette étape, les transitions de transfert de charge du ligand vers le métal (LMCT) sont impliquées ; elles sont caractéristiques des complexes de coordination dans lesquels on retrouve des ligands fixés sur un centre métallique. Sur la **figure 13** est représenté le diagramme énergétique qualitatif des orbitales moléculaires d'un complexe de métal de transition. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux transitions nommées B.

Lorsque l'on irradie un complexe métallique de transition (à une longueur suffisamment énergétique), l'énergie des photons peut être absorbée dans la bande à caractère de transfert de charge du ligand vers le métal et il va y avoir production d'un état excité. Dans cet état excité (LMCT), le ligand et le métal sont potentiellement et respectivement oxydé et réduit. La désactivation de l'état excité peut ensuite avoir lieu soit par séparation des charges en libérant le ligand oxydé et le métal réduit, soit par un processus de désactivation radiative ou non, qui régénère le complexe initial.

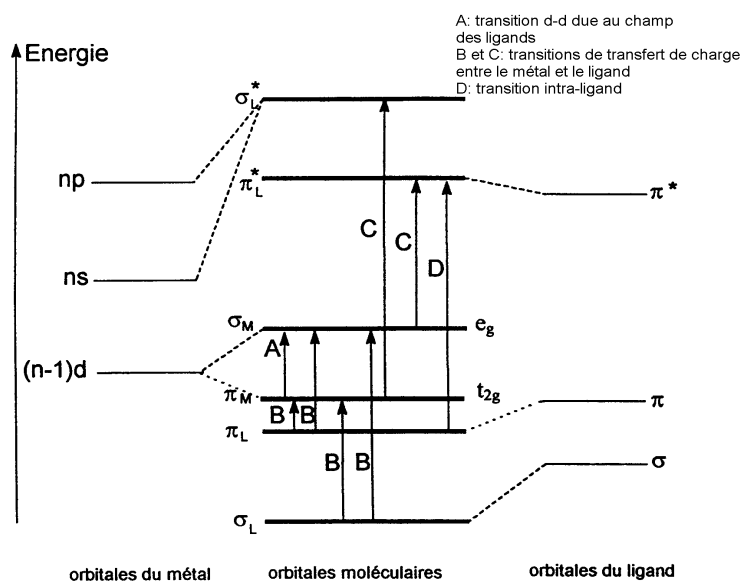


Figure13 : Diagramme énergétique d'un complexe de métal de transition.

4.5. Les rendements quantiques de formation de $\bullet\text{OH}$ et Fe(II)

Différents auteurs ont déterminé les rendements quantiques de formation du Fe(II) et des $\bullet\text{OH}$ en irradiant des solutions de Fe(III) contenant majoritairement l'espèce Fe(OH)^{2+} . Ces rendements quantiques sont mesurés en utilisant différents capteurs de radicaux $\bullet\text{OH}$ (isopropanol, alcool terbutylique (79),...) afin d'obtenir une mesure plus fiable et plus facile à réaliser.

Le rendement quantique de formation de radicaux hydroxyles produits par photolyse de Fe(OH)^{2+} obtenu montre qu'il est dépendant de la longueur d'onde d'irradiation. Les radicaux $\bullet\text{OH}$ sont formés d'une façon plus efficace lorsque la longueur d'onde d'irradiation est plus courte, c'est-à-dire lorsque l'énergie des photons est plus grande. Ceci est en accord avec le fait que l'éjection des radicaux hydroxyles de la cage de solvant nécessite de l'énergie cinétique en plus de l'énergie demandée pour la transition électronique. Cet excès d'énergie va augmenter avec la diminution de la longueur d'onde d'excitation, ce qui a pour effet d'augmenter la production des radicaux hydroxyles (86, 95). De la même manière, nous pouvons remarquer que les rendements quantiques de formation du Fe(II) sont également dépendants de la longueur d'onde d'excitation. Ils sont plus importants lorsque la longueur d'onde d'irradiation est plus courte.

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'efficacité de la formation des radicaux hydroxyles est fortement dépendante des espèces de Fe(III) et de la longueur d'onde

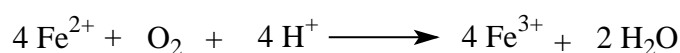
d'irradiation. Des études sur la formation de $\bullet\text{OH}$ lors de l'irradiation de solutions aqueuses de Fe(III) ont été menées.

Les résultats obtenus montrent que les complexes monomères $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ sont les espèces les plus photoactives pour la formation des radicaux hydroxyles. Les deux autres espèces de Fe(III) (Fe^{3+} , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$) sont également des sources de radicaux hydroxyles sous irradiation mais ont des rendements quantiques beaucoup moins élevés pour une même longueur d'onde.

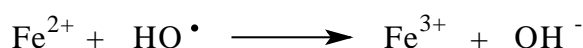
Les rendements quantiques de formation du fer(II) sont, comme ceux de production des radicaux hydroxyles, dépendants de la longueur d'onde d'irradiation et de la nature de l'espèce monomère de Fe(III) présente en solution (86, 90, 96). L'espèce monomère $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est également l'espèce la plus photoactive en termes de formation du fer(II). En effet, sous irradiation à 313 nm, lorsque le pourcentage d'espèces monomères $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, défini comme la concentration d'espèces monomères de fer divisée par la concentration de fer total en solution, diminue de 92 à 10%, le rendement quantique de formation de fer(II) diminue aussi de 0,08 à 0,02 (96).

$$\% \text{ d'espèce monomère} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]}{[\text{Fe}_{\text{total}}]} \times 100$$

Lors de l'irradiation à 313 nm des espèces monomères de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, Kawaguchi et Inagaki (97) ont montré qu'en l'absence de piège à radicaux hydroxyles, la vitesse de formation de fer(II) est constante puis diminue au bout d'une heure. Cette diminution a été attribuée à un processus de réoxydation thermique du Fe(II) en Fe(III) mettant en jeu l'oxygène dissous dans la solution selon l'équation globale suivante (98).



Ce résultat peut être expliqué également par l'oxydation du Fe(II) par les radicaux hydroxyles.



A travers ces résultats, nous constatons qu'en solution aqueuse, dans un domaine de pH compris entre 2,5 et 5,0, l'espèce majoritaire $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est également la plus photoactive. Par contre, pour des pH supérieurs à 5,0, la concentration de l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ devient importante et nous observons la précipitation du fer plus ou moins rapide suivant le pH sous forme de trihydroxyde de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Ce phénomène va ralentir fortement la production de radicaux hydroxyles.

Les résultats montrent que pour toutes les études avec le fer en solution aqueuse il est très important de bien connaître et contrôler la spéciation des complexes aqueux de Fe(III).

5. Procédé photochimique de dépollution

De nombreuses études sur la dégradation photochimique, de composés organiques n'absorbant pas ou peu la lumière solaire ($\lambda_{\text{abs}} \leq 300 \text{ nm}$), par des complexes de Fe(III) ont été développées.

Dans les années 1950, la capacité qu'ont les espèces monomères de Fe(III) et plus particulièrement l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, à produire des radicaux très oxydants $\cdot\text{OH}$ ($E_0 = 2,80 \text{ eV}$) et non sélectifs, a été mise en évidence (94, 99).

Cependant, le développement de cette approche a surtout connu un essor au cours des années 90, avec la mise au point des processus d'oxydation avancée (AOP's). De nombreux groupes de recherche ont mis l'accent sur la dégradation photochimique de systèmes contenant des complexes aqueux de Fe(III). Ainsi, la dégradation en solution aqueuse sous irradiation artificielle (UV-visible), photoinduite par le fer ferrique, de très nombreux polluants organiques a été étudiée. On peut citer par exemple : le 2-chlorophénol (100), le 3-chlorophénol (101), le 4-chlorophénol (102) et le 2,6-diméthylphénol (DMP) (96); des herbicides de la famille des phénylurées, le diuron (3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurée) (103), un plastifiant, le dibutylphtalate (DBP) (104),... Dans tous les exemples cités ci-dessus, il faut noter que les molécules n'absorbent pas ou peu la lumière solaire ($\lambda \geq 300 \text{ nm}$) et donc ne subissent pas de photolyse directe. De plus, ces composés organiques étudiés n'ont pas d'interaction avec le fer ferrique à l'état fondamental.

Si l'on regarde de plus près le mécanisme de dégradation, on peut dire que seule l'étape primaire est identique pour l'ensemble des composés étudiés, étape correspondant à la formation du radical hydroxyle à partir du complexe aqueux de Fe(III).

Par contre, la réaction de ce radical hydroxyle sur les composés organiques étudiés est fortement dépendante de leur structure chimique. En effet, une des conclusions importante des

nombreuses études réalisées dans l'équipe « Photochimie aqueuse et Environnement » au laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire est de dire qu'il est très difficile de prévoir le devenir d'une famille de polluants subissant l'interaction «Fe(III)-lumière solaire».

Les polymères hydrosolubles peuvent se retrouver à terme dissous dans les milieux aquatiques (les eaux de surfaces) et donc en contact avec le fer. Il est important de caractériser le devenir de ces polymères qui ne sont pas biodégradables, et d'évaluer l'impact du fer sur leur photodégradation.

6. Références bibliographiques

- (1) Polyvinylpyrrolidone in "Water-soluble synthetic polymers: Properties and behavior", Vol. I, Ed. CRC Press, PH. Molyneux, Floride, 1983, p. 146-193.
- (2) Swift, G. (1994) *Polymer Degradation and Stability* 45, 215.
- (3) Swift, G. (1998) *Polymer Degradation and Stability* 59, 19.
- (4) Swift, G. (1994) *Polymer News* 19, 102.
- (5) Swift, G. (1990) Chapter 1: Degradation of Commodity Plastics and Specialty Polymers *Agricultural and Synthetic Polymers*, 2.
- (6) Swift, G. 23-Non-medical biodegradable polymers. *Environmentally Degradable Polymers*. 473.
- (7) Zgola-Grzeskowiak, A., Grzeskowiak, T., Zembruska, J., Lukaszewski, Z. (2006) *Chemosphere* 64, 803.
- (8) Huang, Y. L., Li, Q. B., Deng, X., Lu, Y. H., Liao, X. K., Hong, M. Y., Wang, Y. (2005) *Process Biochemistry* 40, 207.
- (9) Swift, G., Creamer, M., Wei, X., Yocom, K. M. (1998) *Macromolecule Symposium* 130, 379.
- (10) Kawai, F. (1987) *Critical Reviews in Biotechnology* 6 (3), 273.
- (11) Trimpin, S., Eichhorn, P., Räder, H. J., Müllen, K., Knepper, T. P. (2001) *Journal of Chromatography A* 938, 67.
- (12) Scheirs, J., Bigger, S. W., Delatycki, O. (1991) *Polymer* 32 (11), 2014.
- (13) Takahashi, Y., Tadokoro, H. (1973) *Macromolecules* 6, 673.
- (14) Miyazawa, T., Fukushima, K., Ideguchi, Y. (1962) *The Journal of Chemical Physics* 37, 2764.
- (15) Bailey, F. E., Koleske, J. R. and Koleske, J. V. (1976) *Poly(ethylene oxide)* (Academic, NewYork).
- (16) Da Costa V. M., Fiske, T. G., Coleman, L. B. (1994) *Journal of Physical Chemistry* 101, 2746.
- (17) Aray, Y., Marquez, M., Rodriguez, J., Vega D., Simon-Manso Y., Coll, S., Gonzalez, C., Weitz, D. A. (2004) *Journal of Physical Chemistry B* 108, 2414.
- (18) Bedrov, D., Pekny, M., Smith, G. D. (1998) *Journal of Physical Chemistry B* 102, 996.
- (19) Smith, G. D., Bedrov, D., Borodin, O. (2000) *Journal of American Chemical Society* 122, 9548.
- (20) Dormidontova, E. E. (2002) *Macromolecules* 35, 987.
- (21) Bailey Jr., F. E., Powell, G. M., Smith, K. L. (1958) *Industrial and Engineering Chemistry* 50 (1), 8.
- (22) Pang, P., Englezos, P. (2002) *Fluid Phase Equilibria* 194-197, 1059.
- (23) Dormidontova, E. E. (2004) *Macromolecules* 37, 7747.
- (24) Bedrov, D., Smith, G. (1999) *Journal of Physical Chemistry* 103, 10001.
- (25) Porto, A. O., Gailart Silva G., Magalhaes, W. F. (1999) *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 37, 219.
- (26) Duval, M., Sarazin, D. (2003) *Macromolecules* 36, 1318.
- (27) Radek, J. F., Lucki, J., Qu, B.J., Shi, W.F. (1991) *Macromolecules* 24, 836.
- (28) Hill, F. N., Bailey, F. E., Fitzpatrick, J. T. (1958) *Industrial and Engineering Chemistry* 50, 5.
- (29) Bortel, E., Kochanowski A. (1980) *Makromolekulare Chemie, Rapid Communication* 1, 205.

-
-
- (30) Miller, R. A., Price, C. C. (1959) *Journal of Polymer Science* 34, 161.
 - (31) Al-Saigh, Z. Y. (1999) *Polymer* 40, 3479.
 - (32) Bjordal, C. G., Nilsson, T., Daniel, G. . (1999) *International Biodeterioration & Biodegradation* 43, 63.
 - (33) Kaczmarek, H., Sionkowska, A., Kamińska, A., Kowalonek, J., Świątek, M., Szalla, A. (2001) *Polymer degradation and stability* 73, p. 437.
 - (34) Decker, C. (1977) *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 15, 799.
 - (35) Decker, C. (1977) *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 15, 781.
 - (36) Rosiak, J. M., Ulanski, P., Pajewski, F., Yoshii, F. (1995) *Radiation Physics and Chemistry* 46, 161.
 - (37) Han, S., Kim, C., Kwon, D. (1995) *Polymer Degradation and Stability* 47, 203.
 - (38) Han, S., Kim, C., Kwon, D. (1997) *Polymer* 38 (2), 317.
 - (39) Doytcheva, M., Dotcheva, D., Stamenova, R., Orahovats, A., Tsvetanov, CH., Leder, J. (1996) *Journal of Applied Polymer Science* 64, 2299.
 - (40) Morlat, S., Gardette, J. L. (2001) *Polymer* 42, 6071.
 - (41) Rabek, J. F. (1996) Photodegradation of Polymers. Berlin/Heidelberg: Springer.
 - (42) Lindén, A. L., Rabek, J.F., Kaczmarek, H., Kamińska, A., Scoconi, M. (1993) *Coordination Chemistry Reviews* 125, 195.
 - (43) Ulanski, P., Zainuddin, Rosiak, J. M. (1995) *Radiation Physics and Chemistry* 46, 913.
 - (44) Gröllmann, U., Schnabel, W. (1980) *Makromolekulare Chemie* 181, 1215.
 - (45) Decker, C., Marchal, J. (1973) *Die Makromolekulare Chemie* 166, 155.
 - (46) Morlat, S., Gardette, J. L. (2003) *Polymer* 44, 7891.
 - (47) Kaczmarek, H., Rabek, J.F. (1997) *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 247, 111 (4428).
 - (48) Neghishi, A., Ogiwara, Y., Osawa, Z. (1978) *Journal of Applied Polymer Science* 22, 2953.
 - (49) Neghishi, A., Ogiwara, Y. (1980) *Journal of Applied Polymer Science* 25, 1095.
 - (50) Rabek, J. F., Lindén, A. L., Kaczmarek, H., Qu, B. J., Shi, W. F. (1992) *Polymer degradation and stability* 37, 33.
 - (51) Kaczmarek, H., Kamińska, A., Kowalonek, J., Szalla, A. (1999) *Journal of photochemistry and photobiology* 128, PP. 121-127
 - (52) Kaczmarek, H. (1996) *Journal of Photochemistry and photobiology, A : Chemistry* 95, 61.
 - (53) Kaminska, A., Kaczmarek, H., Kowalonek, J. (1999) *Polymer* 40, 5781.
 - (54) Kaczmarek, H., Kamińska, A., Linden, L. A., Rabek, J. F. (1996) *Polymer* 37, 4061.
 - (55) Blecher, L., Lorenz, D. H., Lowd, H.L., Wood, A. S., Wyman, D.P. in "Handbook of water-soluble gyms and resins", Ed. R. L. DAVIDSON, McGraw-Hill, New-York, 1980, cha.21.
 - (56) Cerny, L. C., Helminiak, T. E., Meier, J. F. (1960) *Journal of Polymer Science* 44, 539.
 - (57) Liu, M., Yan, X., Liu, H., Yu, W. (2000) *Reactive & Functional Polymers* 44, 55.
 - (58) Diaz, E., Valenciano, R., Landa, P., Arana, J. L., Gonzalez, J. (2002) *Polymer Testing* 21, 247.
 - (59) De Faria, D. L. A., Gil, H. A. C., De Queiroz, A. A. A. (1999) *Journal of Molecular Structure* 479, 93.
 - (60) Jin, S., Liu, M., Chen, S., Chen, Y. (2005) *European Polymer Journal* 41, 2406.
 - (61) Kaczmarek, H., Szalla, A., Kaminska, A. (2001) *Polymer* 42, 6057.
 - (62) Sébille, B., Néel, J. (1963) *Journal de Chimie Physique* 60, 475.
 - (63) Frank, H. P. (1954) *Journal of Polymer Science* 12, 565.

-
-
- (64) Frank, H. P., Gabor, B. L. (1953) *Journal of Polymer Science* 10 (4), 371.
- (65) Monti, P., Simoni, R. (1992) *Journal of Molecular Structure* 269, 243.
- (66) Peniche, C., Zaldivar, D., Pazos, M., Paz, S., Bulay, A., San Roman, J. (1993) *Journal of Applied Polymer Science* 50, 485.
- (67) Charlesby, A., Alexander, P. (1955) *Nature*, 699.
- (68) Benamer, S., Mahlous, M., Boukrif, A., Mansouri, B., Larbi Youcef, S. (2006) *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 248, 284.
- (69) Rosiak, J. M., Ulanski, P. (1999) *Radiation Physics and Chemistry* 55, 139.
- (70) Rosiak, J. M., Olejniczak, J., Pekala, W. (1990) *Radiation Physical Chemistry* 36, 747.
- (71) Lopérgolo, L. C., Lugao, A. B., Catalani, L. H. (2003) *Polymer* 44, 6217.
- (72) Fachine, G. J. M., Barros, J.A.G, Catalani, L.H. (2004) *Polymer* 45, 4705.
- (73) Kaczmarek, H., Kaminska, A., Swiatek, M., Radek, J. F. (1998) *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 261/262, 109.
- (74) Pehkonen, S. O., Erel, Y., Hoffmann, M. R. (1992) *Environmental Science and Technology* 26, 1731.
- (75) Goldberg, M. C., Cunningham, K. M., Weiner, E. R. J. (1993) *Photochemistry and Photobiology, A : Chemistry* 73, 105.
- (76) Cunningham, J. M., Goldberg, M. C., Weiner, E. R. (1988) *Environmental Science and Technology* 22, 1090.
- (77) Balzani, V., Carassiti, V. Photochemistry of coordination compound. Academic Press, London, 1970.
- (78) Dessai, A. G., Milburn, R. M. (1969) *Journal of American Chemical Society* 91, 1958.
- (79) Langford, C. H., Carey, J. H. (1975) *Canadian Journal of Chemistry* 53, 2430.
- (80) Buerge, I. J., Hug, S. L. (1997) *Environmental Science and Technology* 31, 1426.
- (81) Stone, S. T., Hug, S. J. (1984) *Environmental Science and Technology* 18, 450 et 617.
- (82) Martin, J. H., Gordon, R. M., Fitzwater, S. E. (1990) *Nature*, 156.
- (83) Conklin, M. H., Hoffmann, M. R. (1988) *Environmental Science and Technology* 22, 899.
- (84) Eberle, S. H., Palmer, W. Z. (1986) *Wasser Abwasser Forsch* 19, 233.
- (85) Sommer, B. A., Margerum, D. W. (1970) *Inorganic Chemistry* 9, 2517.
- (86) Faust, B. C., Hoigné, J. (1990) *Journal of Atmospheric Environment* 24A, 79.
- (87) Flynn, J. C. M. (1984) *Chemical Reviews* 84, 31.
- (88) Murray, K. S. (1974) *Coordination Chemistry Reviews* 12, 1.
- (89) Milburn, R. M. (1956) *Journal of American Chemical Society* 79, 537.
- (90) Knight, R. J., Sylva, R. N. (1975) *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 37, 779.
- (91) Weschler, C. J., Mandich, M. L., Graedel, T.E. (1986) *Journal of Geophysics Research* 91, 5189.
- (92) Escot, M. T. (1973) *Thèse de doctorat en Pharmacie, Université d'Auvergne, Clermont-Ferrand*.
- (93) Evans, M., Uri, N. (1949) *Nature* 164, 404.
- (94) Bates, H. G. C., Uri, N. (1953) *Journal of American Chemical Society* 75, 2754.
- (95) Benkelberg, H.-J., Warneck, P. (1995) *Journal of Physical Chemistry* 99, 5214.
- (96) Mazellier, P., Mailhot, G., Bolte, M. (1997) *New Journal of Chemistry* 21, 389 a.
- (97) Kawaguchi, H., Inagaki, A. (1993) *Chemosphere* 27 (21), 2381.
- (98) Weiss, J. (1935) *Naturwissenschaften* 23, 64.
- (99) Baxendale, J. H., Magee, J. (1955) *Transaction Faraday Society* 51, 205.
- (100) Kawaguchi, H., Inagaki, A. (1994) *Chemosphere* 28, 28.
- (101) Mazellier, P., Bolte, M. (2001) *Chemosphere* 42, 361.

- (102) Mazellier, P., Sarakaha, M., Bolte, M. (1999) *New Journal of Chemistry* 23, 133.
- (103) Mazellier, P., Jirkovsky, P., Bolte, M. (1997) *Pesticides* 49, 259.
- (104) Bajt, O., Mailhot, G., Bolte, M. (2001) *Applied Catalysis: B Environment* 33, 239.

Chapitre II :
Etude des mécanismes de vieillissement
photochimique et thermique du PEO en solution
aqueuse

1. Introduction

Le poly(oxyde d'éthylène) (PEO) est un polymère largement utilisé dans des domaines variés comme la stabilisation des sols ou de bois humides. En raison de sa fonction même ou simplement par lessivage, ce polymère hydrosoluble peut se retrouver à terme dissous dans les eaux de surfaces, avec les risques de pollutions afférents. Il est donc indispensable de caractériser le devenir de ce polymère, ainsi que les produits résultants de sa dégradation par les différentes agressions qu'il subit dans ses conditions d'usage (lumière, température, composés naturels du compartiment aquatique), afin d'évaluer son impact sur l'environnement. Nous nous intéressons aussi au rôle du fer, métal de transition naturellement abondant dans le compartiment aquatique.

Le but de ce chapitre est d'étudier les mécanismes de phototransformation à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300$ nm) du PEO en solution aqueuse en présence d'oxygène. L'influence du pH de la solution aqueuse est étudiée en comparant le comportement du polymère en milieu basique (pH = 12,0 et pH = 8,4) et en milieu acide (pH = 3,1 et pH = 2,3). Le choix de ces pH ne s'est pas fait au hasard. En effet, le pH 8,4 est celui d'une solution aqueuse de PEO de concentration 50 mg mL^{-1} . Le caractère basique que manifeste le polymère à cette concentration est dû à l'existence de doublets non liants sur les atomes d'oxygènes (1). Le pH 3,1 est celui obtenu par dissolution du Fe(III) dans l'eau à une concentration $6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Les pH = 12,0 et 2,3 ont permis d'étudier l'influence du pH pour des milieux plus basiques et acides. L'irradiation de solutions aqueuses de PEO à différentes concentrations est également réalisée.

Les expériences de thermooxydation de solutions aqueuses de PEO, à 50°C, ont été comparées aux résultats obtenus pour la photooxydation.

L'effet photoinducteur des complexes de fer naturellement présents dans les milieux aquatiques est également analysé sur les mécanismes de phototransformation du PEO. En effet, des résultats obtenus au laboratoire (2-7) ont mis en évidence l'importance des sels ferriques sur le processus de photooxydation des polluants organiques. La dégradation photoinduite par le fer en milieu aqueux sur un polymère tel que le PEO a donc été examinée. Des solutions aqueuses de PEO à pH = 3,1 et à pH = 7,8 obtenues après addition du fer avec

$[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dans une solution de PEO (*voir partie expérimentale, p. 6*) ont été irradiées à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300 \text{ nm}$) en présence d'oxygène à 20°C. L'effet de la concentration en PEO a été abordé.

Les produits d'oxydation sont caractérisés par analyses IR, couplées à des traitements chimiques, analyses réalisées sur des dépôts obtenus après évaporation de la solution irradiée. Les solutions aqueuses irradiées sont caractérisées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Le suivi de la minéralisation du PEO au cours de l'irradiation est réalisé par la mesure de la concentration du carbone organique total (TOC) dans le but de contrôler la minéralisation du PEO dans des solutions aqueuses.

2. Photooxydation du PEO en solution aqueuse

2.1. Caractérisation de solutions aqueuses de PEO

A- Analyse par IR

Les spectres IR d'un film de PEO et d'un dépôt (obtenu après évaporation du solvant) enregistrés par transmission entre 4000 et 400 cm^{-1} sont présentés *figures 1a* et *1b* respectivement.

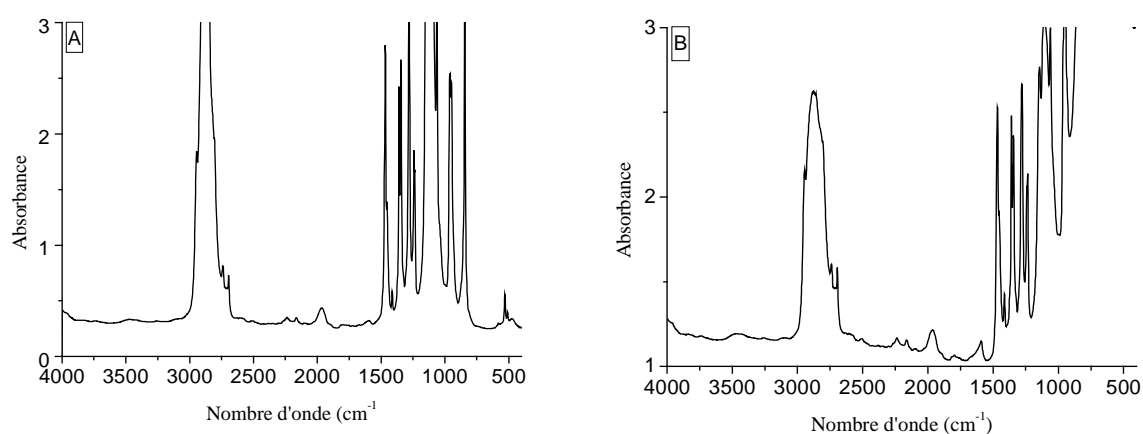


Figure 1: Spectre IR ; a) d'un film PEO, b) d'un dépôt sur plaque CaF_2 obtenu après évaporation d'une solution aqueuse de PEO

Les attributions des principales bandes d'absorption IR du PEO sont récapitulées dans le *tableau 1*.

Tableau 1 : Principales bandes d'absorption du PEO.

| Attribution | Nombre d'onde expérimental (cm ⁻¹) |
|---|--|
| Vibration de valence antisymétrique des groupements CH ₂ | 2950 |
| Vibration de valence symétrique des groupements CH ₂ | 2880 |
| Vibration de valence des groupements C-O-C + vibration de balancement des groupements CH ₂ | 1965 |
| Vibration de déformation des groupements CH ₂ | 1465→1413 |
| Vibration de déformation des groupements CH ₂ | 1360, 1345 |
| Vibration de déformation des groupements CH ₂ | 1280, 1240 |
| Vibration de valence antisymétrique des groupements C-O-C | 1150→1060 |

B- Analyse par UV-visible

La solution aqueuse de PEO est étudiée après une vingtaine d'heure d'agitation magnétique afin d'optimiser la dissolution du polymère dans l'eau. Une certaine turbidité est observée lorsque la solution est relativement concentrée en PEO (c'est à dire [PEO] = 50 mg mL⁻¹). Le polymère dans l'eau reste stable pendant au moins un an lorsqu'il est conservé à 5°C. Aucune évolution des spectres UV-visible ou IR du PEO stocké en solution n'est observée pendant ce laps de temps.

Les spectres d'absorption UV-visible du PEO à pH ≈ 8,4 (pour [PEO] = 50 mg mL⁻¹) mais aussi à pH acide (pH = 2,3) et basique (pH = 12,0) sont donnés dans la *figure 2a*. Le PEO en solution aqueuse (pH = 8,4 et pH = 12,0) n'absorbe pas dans toute la région du visible et du proche UV, cependant, un phénomène de diffusion est observé (absorbance = 0,75 entre 500 et 800 nm). En revanche, en milieu acide, ce phénomène de diffusion est atténué. La centrifugation, suivie de la filtration de ces solutions (*figure 2b*) permet d'éliminer ce phénomène de diffusion.

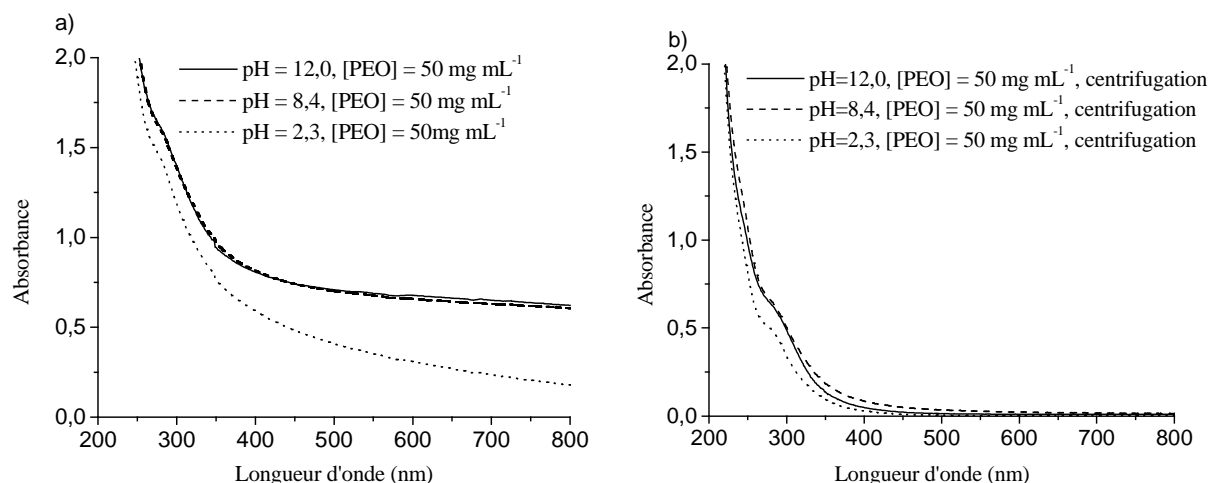


Figure 2 : Spectres UV-visible d'une solution aqueuse de PEO à différents pH;
a) avant centrifugation, b) après centrifugation et filtration.

L'influence de la concentration du PEO sur les phénomènes de diffusion a été examinée (*figure 3a* et *3b*). Les spectres UV-visible ont montré que plus la concentration en PEO est élevée, plus le phénomène de diffusion est accentué à un pH donné.

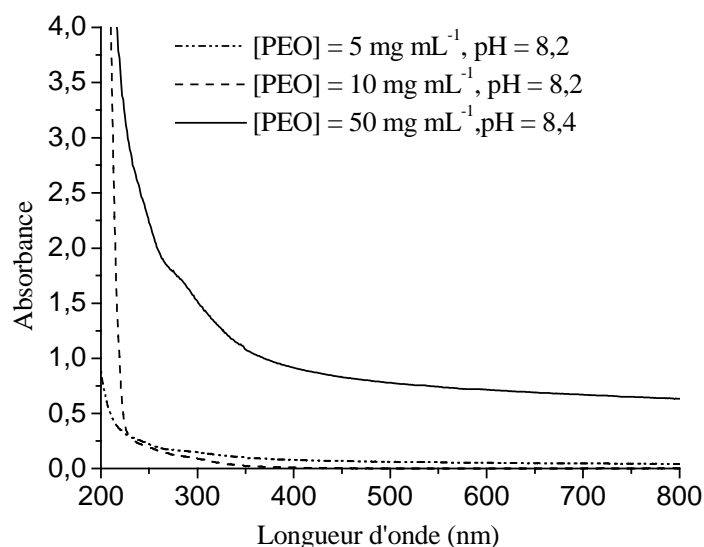


Figure 3a : Spectres UV-visible d'une solution aqueuse de PEO à différentes concentrations.

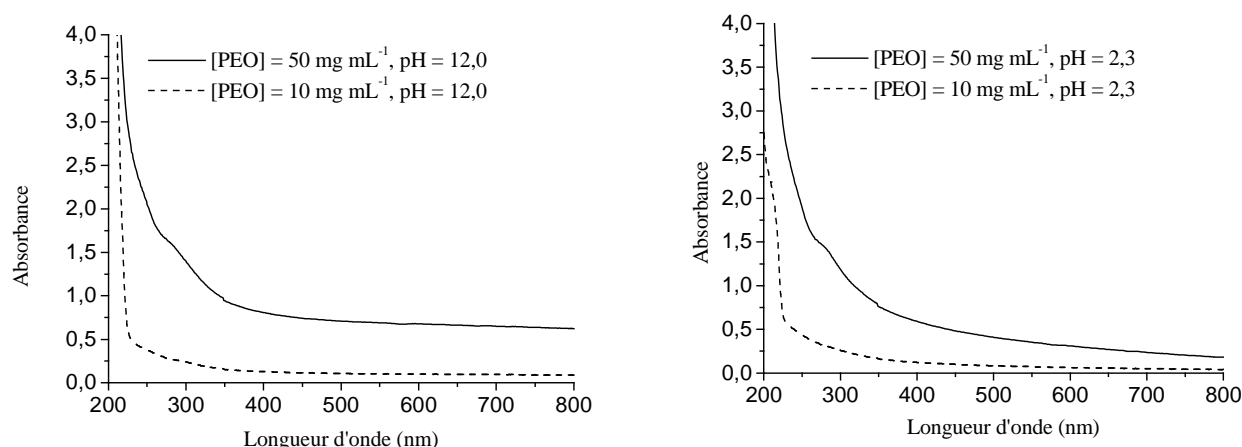


Figure 3b : Spectres UV-visible de solutions aqueuses de PEO à pH basique et acide à différentes concentrations.

C'est l'effet de saturation de la solution pour des concentrations supérieures à 13 mg mL^{-1} (concentration limite de solubilité) qui est à l'origine du phénomène de diffusion observé en UV-visible. Cette limite de solubilité a été déterminée par des mesures de carbone organique total (TOC). L'atténuation du phénomène de diffusion en solution aqueuse de PEO à pH acide ($\text{pH} = 2,3$) pourrait s'expliquer par la dissolution de résidus de catalyseurs provenant de la synthèse. En effet, le PEO de masse molaire élevée est obtenu en présence de catalyseurs qui restent dans le polymère comme les carbonates de Ca, Sr ou Zn (8). Or, il a été montré que la dissolution du PEO dans une solution aqueuse $0,1 \text{ N HCl}$ permettait de dissoudre les résidus (8).

C- Dosage des impuretés d'ions métalliques

Des articles rapportent la présence d'ions métalliques tels que le fer ou le cuivre dans le PEO commercial (9). L'analyse chimique du PEO étudié a été effectuée (au Service Central d'Analyse CNRS) afin de confirmer ou d'infirmer la présence d'impuretés métalliques. Les résultats des dosages sont les suivants : $\text{Fe} < 100 \text{ ppm}$; $\text{Cu} < 100 \text{ ppm}$.

Ces mesures ont été complétées par des dosages complexométriques de Fer total (Fe(III)) réalisés au laboratoire. Ces dosages montrent qu'il n'y a pas d'ions ferriques à une concentration supérieure à notre limite de détection, c'est à dire à $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

D- Analyse par SEC

L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) du PEO en solution donne les caractéristiques suivantes :

$$M_w = 104250 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_n = 27800 \text{ g mol}^{-1}$$

$$IP = M_w/M_n = 3,7$$

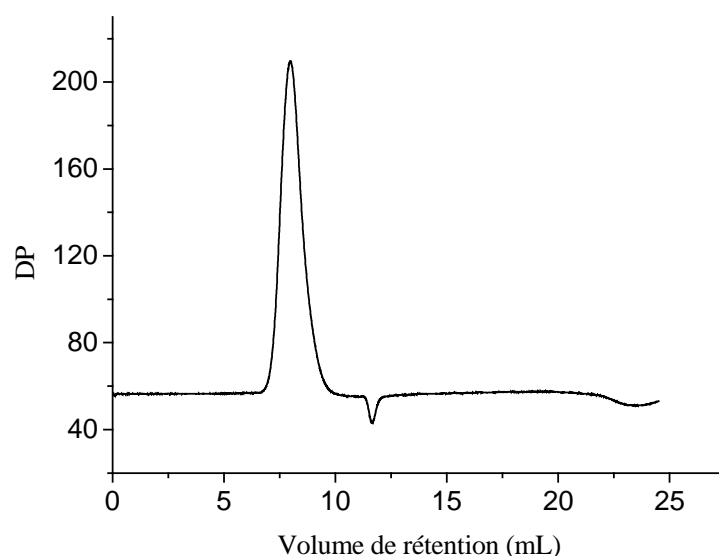


Figure 4 : Chromatogramme du PEO en solution aqueuse ($2,5 \text{ mg mL}^{-1}$).

2.2. Photooxydation du PEO en solution aqueuse

L'étude de la photooxydation du PEO dans l'eau a été réalisée pour des concentrations en PEO de 50 mg mL^{-1} et 5 mg mL^{-1} .

2.2.1. pH = 8,4

A- Analyse par IR

La concentration en PEO de la solution aqueuse irradiée est de 50 mg mL^{-1} . Cette concentration élevée permet d'obtenir des dépôts de l'ordre de $16 \mu\text{m}$ afin de pouvoir observer la formation des photoproduits en faible quantité. Le pH initial de la solution de PEO à cette concentration est de 8,4.

L'irradiation du PEO à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300$ nm) en présence d'oxygène conduit à une évolution importante du spectre IR mais aucune évolution du spectre UV-visible. La **figure 5**, qui représente les spectres IR des dépôts de PEO (obtenus après évaporation des solutions aqueuses de PEO) au cours de l'irradiation, montre le développement de trois bandes d'absorption, dans la zone des carbonyles, à 1720, 1750 et 1590 cm^{-1} . Les photoproduits d'oxydation ont été identifiés à l'aide de traitements chimiques (SF_4 , NH_3 , acide formique) (10, 11) : ce sont des formiates macromoléculaires (1720 cm^{-1}), des esters macromoléculaires (1750 cm^{-1}) (10) et des ions de l'acide formique (1590 cm^{-1}) (schéma 1) (11). La formation d'ions HCOO^- n'a pas été observée lors de la photooxydation du PEO à l'état solide (chapitre I, schéma 3, p. 46-47).

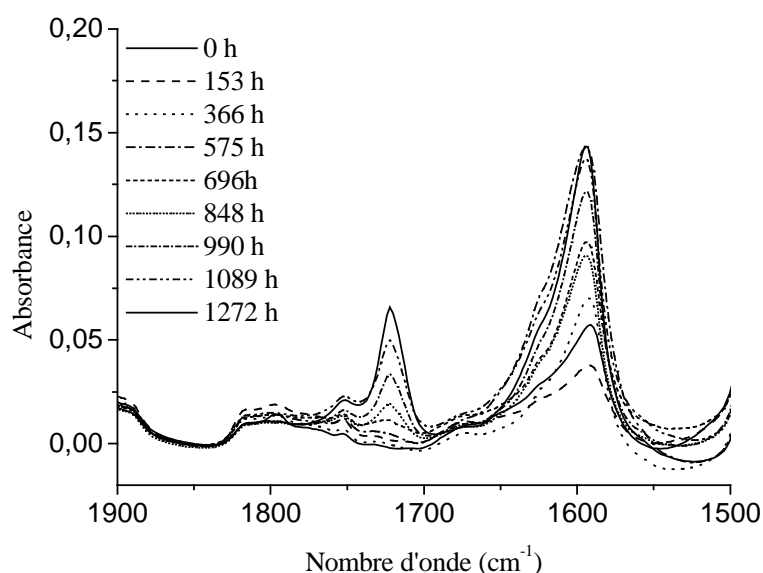


Figure 5 : Spectres IR de dépôts d'une solution aqueuse de PEO à $\text{pH} = 8,4$ au cours de la photooxydation, $[\text{PEO}] = 50 \text{ mg mL}^{-1}$.

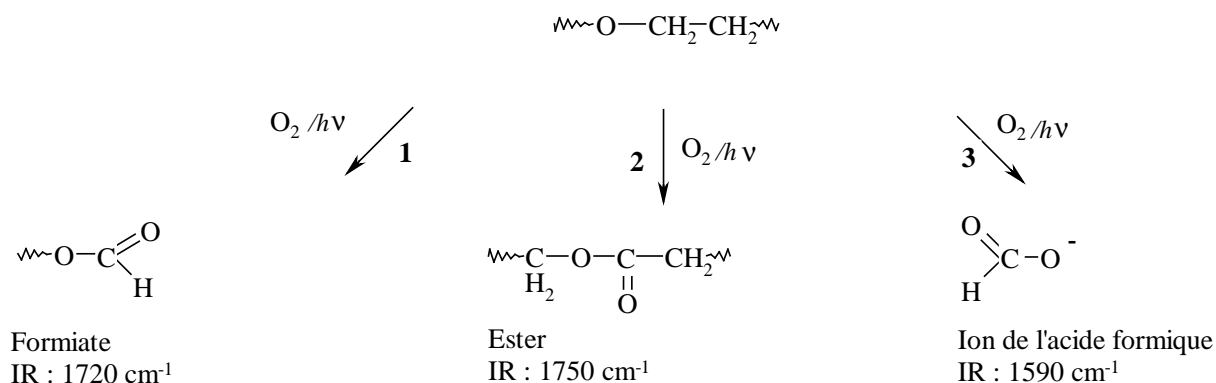


Schéma 1 : Photoproduits formés après photooxydation d'une solution aqueuse de PEO.

Considérant un coefficient d'absorption identique pour les fonctions formiate et ester, il est possible d'estimer le ratio formiate/ester à partir de l'absorbance mesurée sur le spectre IR du dépôt analysé. Ce rapport est de 4/1 (4/1 : formiate/ester), c'est-à-dire que quatre groupements formiates macromoléculaires sont formés pour une fonction ester macromoléculaire lors de la photooxydation d'une solution aqueuse de PEO à pH = 8,4.

B- Cinétiques de photooxydation et évolution du pH

L'évolution du pH de la solution aqueuse de PEO est reportée sur la **figure 6**, ainsi que l'absorbance des bandes IR des trois photoproduits qui se développent, en fonction du temps d'irradiation.

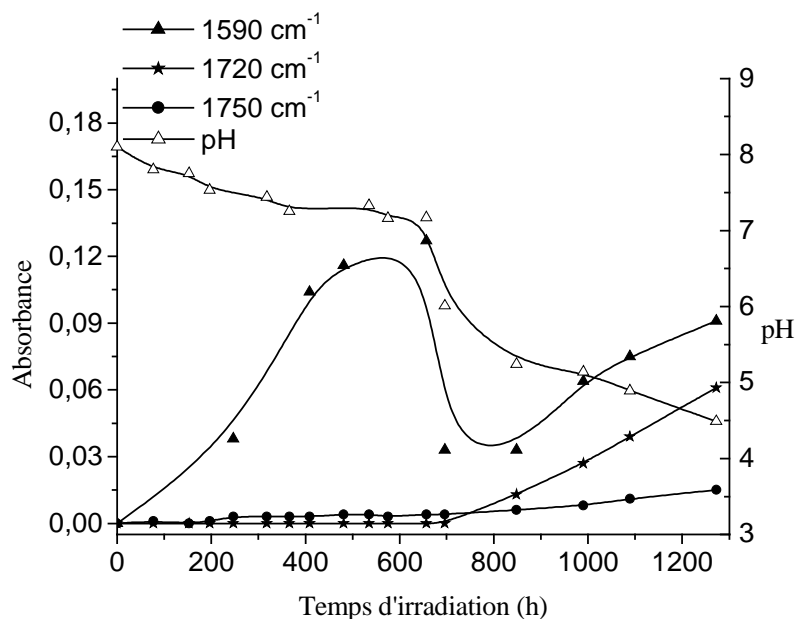


Figure 6 : Evolution de l'absorbance des groupements carbonyles et du pH de la solution aqueuse de PEO au cours de l'irradiation, $[PEO] = 50 \text{ mg mL}^{-1}$.

Le pH diminue au cours de la photooxydation jusqu'à une valeur de 4,5 après 1200 h d'irradiation.

Dès le début de l'irradiation, on note la formation des ions de l'acide formique (1590 cm^{-1}) et la diminution du pH de la solution à une valeur de 6,0 après 600 heures. Entre $6,0 < \text{pH} < 5,0$, la vitesse d'accumulation des ions de l'acide formique diminue. Après 700 heures d'irradiation, le pH est inférieur à 5,0, les formiates macromoléculaires (1720 cm^{-1}) et les esters macromoléculaires (1750 cm^{-1}) commencent à s'accumuler et le pH de la solution continue de diminuer jusqu'à 4,5 après 1270 h d'irradiation.

La diminution importante du pH de la solution aqueuse (de 8,4 à 4,5 après 1270 h d'irradiation) peut être corrélée avec l'accumulation des ions de l'acide formique (HCOO^-).

C- Analyse par chromatographie ionique

Afin de détecter et de doser les acides responsables de la diminution du pH au cours du vieillissement de la solution, les solutions irradiées ont été analysées par chromatographie ionique (IC).

Un pic très intense correspondant à l'acide formique (HCOO^- et HCOOH) apparaît sur les chromatogrammes IC des solutions aqueuses irradiées.

La **figure 7** montre la présence d'ions de l'acide formique en faible concentration avant irradiation. Au cours de l'irradiation, la concentration des ions de l'acide formique et de l'acide formique augmente fortement. Ce résultat confirme l'hypothèse de l'accumulation d'acide formique dans la solution au cours de l'irradiation et permet d'expliquer l'acidification du milieu. En terme de toxicité, ce résultat est important car l'acidification des milieux aquatiques pourrait contribuer à la perturbation des écosystèmes.

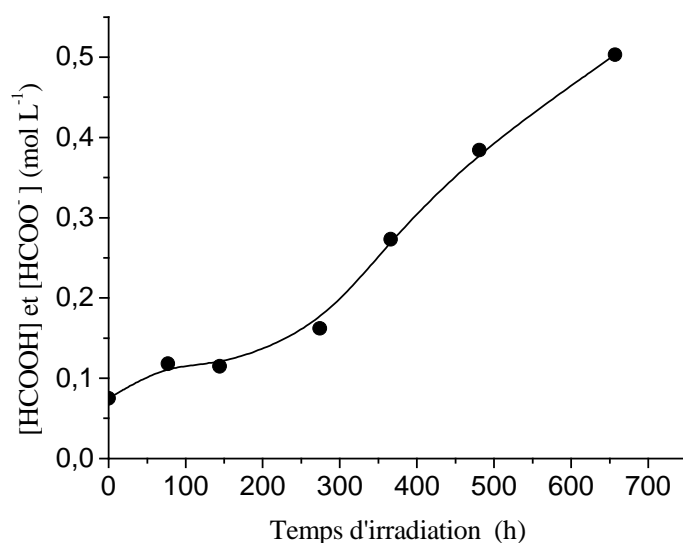


Figure 7 : Evolution de la concentration du HCOOH/HCOO^- au cours de l'irradiation de la solution aqueuse PEO, $[\text{PEO}] = 50 \text{ mg mL}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{initial}} = 8,4$.

D- Analyse par SEC

L'évolution de la masse molaire moyenne M_w de solutions aqueuses de PEO en fonction du temps d'irradiation est représentée **figure 8a**.

A pH 8,4, le vieillissement du PEO en solution aqueuse se traduit par la diminution des masses molaires moyennes. En effet, la masse molaire moyenne a diminué de 50% après 700 heures d'irradiation et de 82% après 1664 h. La diminution des masses molaires moyennes traduit de nombreuses coupures de chaînes macromoléculaires du PEO.

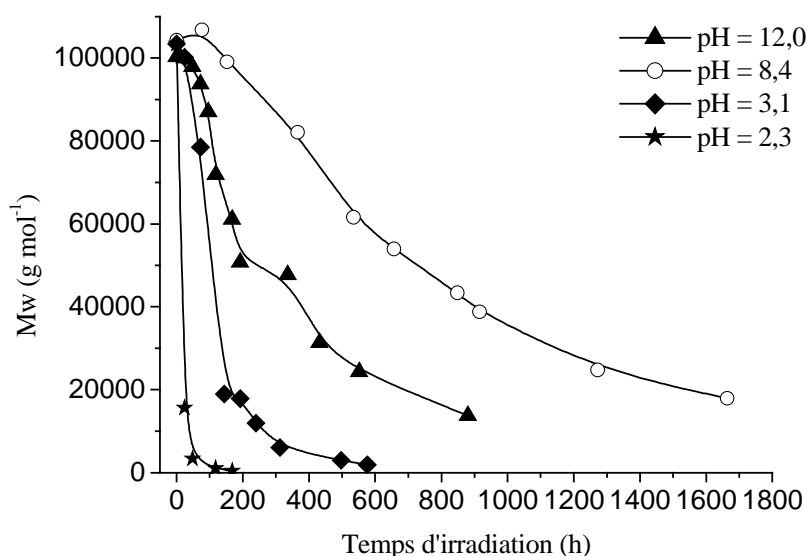


Figure 8a : Evolution des masses molaires moyennes (M_w) au cours de l'irradiation de la solution aqueuse de PEO à différents pH (12,0, 8,4, 3,1 et 2,3), $[PEO] = 50 \text{ mg mL}^{-1}$.

La **figure 8b** représente l'évolution de la viscosité intrinsèque (IV) de la solution aqueuse de PEO en fonction du temps d'irradiation. Une chute importante de la viscosité de la solution est observée due aux coupures de chaîne. L'indice de polydispersité (IP) donne la distribution des masses molaires. Dans le **tableau 2** sont reportés les IP pour différents temps d'irradiation, on observe une diminution de la polydispersité au cours du vieillissement.

Les différentes analyses réalisées par SEC (M_w , IV, IP) montrent au cours de l'irradiation une diminution des masses molaires moyennes, ce qui traduit de nombreuses coupures de chaînes.

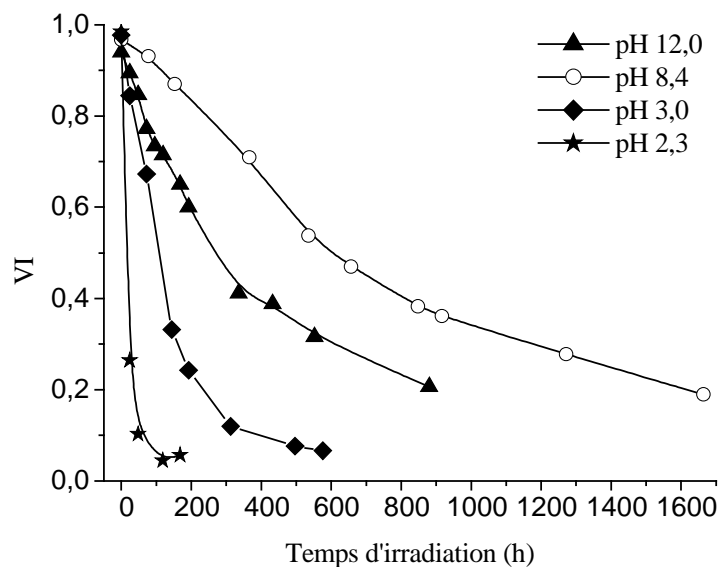


Figure 8b : Evolution de la viscosité intrinsèque de la solution aqueuse de PEO en fonction du temps d'irradiation à différents pH (12,0, 8,4, 3,1 et 2,3), $[PEO] = 50 \text{ mg mL}^{-1}$.

Tableau 2 : Evolution de l'indice de polydispersité de la solution aqueuse de PEO au cours de l'irradiation (pH = 8,4).

| Temps d'irradiation (h) | IP |
|-------------------------|------------|
| 0 | 3,7 |
| 153 | 3,2 |
| 366 | 2,6 |
| 535 | 2,5 |
| 657 | 1,9 |
| 848 | 1,7 |
| 916 | 1,5 |
| 1664 | 1,2 |

2.2.2. Effet du pH

Afin de comprendre l'influence du pH du milieu sur la photooxydation du PEO en solution aqueuse, des solutions aqueuses à différents pH (12,0, 3,1, 2,3) ont été préparées et irradiées. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux de pH 8,4 (pH obtenu pour une concentration $[PEO] = 50 \text{ mg mL}^{-1}$).

1) pH = 12,0

A- Analyse par IR et évolution du pH

La **figure 9** représente l'évolution des spectres IR de dépôts de PEO irradié dans l'eau à pH = 12,0.

Après 300 h d'irradiation, les spectres IR montrent l'apparition de deux maximums d'absorption vers 1610 cm^{-1} et 1665 cm^{-1} et un épaulement vers 1600 cm^{-1} . Après 500 h d'irradiation, une large bande d'absorption centrée sur 1600 cm^{-1} se développe. Ce maximum est progressivement déplacé vers 1590 cm^{-1} . Après 700 h d'irradiation, deux nouvelles bandes d'absorption apparaissent à 1720 cm^{-1} et 1750 cm^{-1} .

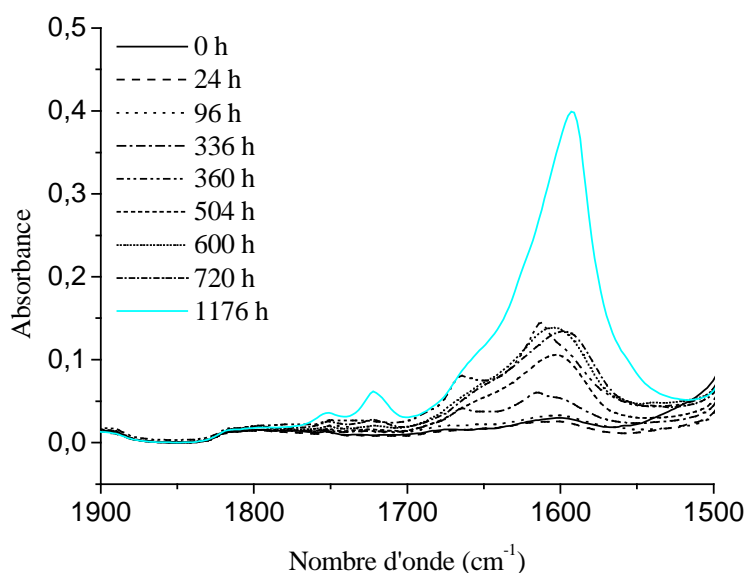


Figure 9 : Spectres IR de dépôts d'une solution aqueuse de PEO à pH = 12,0 au cours de l'irradiation, $[PEO] = 50\text{ mg mL}^{-1}$.

L'évolution du pH de la solution aqueuse irradiée (**figure 10**) montre une diminution de 12,0 à 6,0 pendant les 400 premières heures d'irradiation, puis le pH se stabilise à 6,0 au-delà de 400 h.

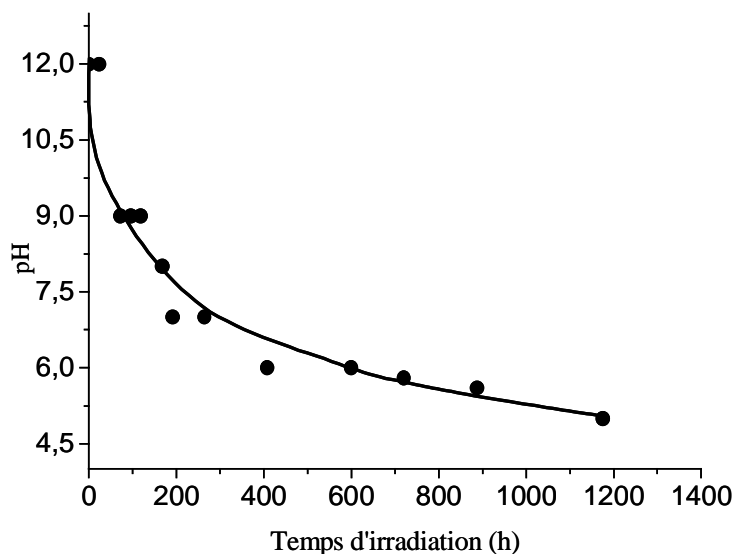


Figure 10 : Evolution du pH de la solution aqueuse de PEO (pH initial 12,0) au cours de la photooxydation, $[PEO] = 50 \text{ mg mL}^{-1}$.

La nature des photoproduits qui se forment au cours de la photooxydation des solutions aqueuses de PEO peut être corrélée à l'évolution du pH du milieu. Les bandes d'absorption à 1665 cm^{-1} et 1610 cm^{-1} pourraient correspondre à des carboxylates, ce qui expliquerait la diminution du pH du milieu de 12,0 à 7,0. A partir de $\text{pH} \leq 6,0$, les formiates (1720 cm^{-1}) et les esters (1750 cm^{-1}) s'accumulent (avec un rapport formiate/ester = 4/1), ainsi que l'acide formique sous forme HCOO^- (1590 cm^{-1}).

B- Analyse par SEC

Une solution aqueuse de PEO de pH 12,0 a été caractérisée par chromatographie d'exclusion stérique au cours de la photooxydation (*figure 8a et figure 8b*). Après 24 h de période d'induction où aucun photoproduit n'a été détecté en IR, les masses molaires moyennes ainsi que la viscosité intrinsèque de la solution diminuent. Cette diminution est due à un processus de coupures de chaînes, phénomène déjà observé lors de l'irradiation d'une solution aqueuse de PEO de pH 8,4. En revanche, la cinétique de dégradation du polymère est plus rapide dans le cas d'un pH très basique.

2) pH = 3,1A- Analyse par IR

L'évolution des spectres IR au cours de l'irradiation d'une solution aqueuse de PEO acidifiée à pH = 3,1 (**figure 11**) montre l'apparition dès le début de l'irradiation d'une bande d'absorption avec un maximum à 1720 cm^{-1} et un épaulement à 1750 cm^{-1} . Après 400h d'irradiation, la bande d'absorption s'élargit, le maximum d'absorption est déplacé vers 1735 cm^{-1} avec deux épaulements à 1750 et 1770 cm^{-1} . Ces deux nouvelles absorptions (1735 cm^{-1} et 1770 cm^{-1}) peuvent correspondre à des produits secondaires issus de la dégradation des photoproduits en milieu acide tels que des lactones (lactones à 5 et à 6 atomes (**12**)). Contrairement aux solutions de pH 8,4 ou 12,0, la bande d'absorption à 1590 cm^{-1} correspondant aux ions de l'acide formique n'est pas observée. En fait, à pH = 3,1, (pH < pKa ($\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$) = 3,78), les ions de l'acide formique sont sous forme acide.

Or d'après les études précédentes au laboratoire (**11**), l'acide formique ne reste pas piégé dans les dépôts de PEO, contrairement aux ions HCOO^- . La présence d' HCOOH ne peut donc pas être mise en évidence par analyse IR de dépôts de la solution aqueuse irradiée.

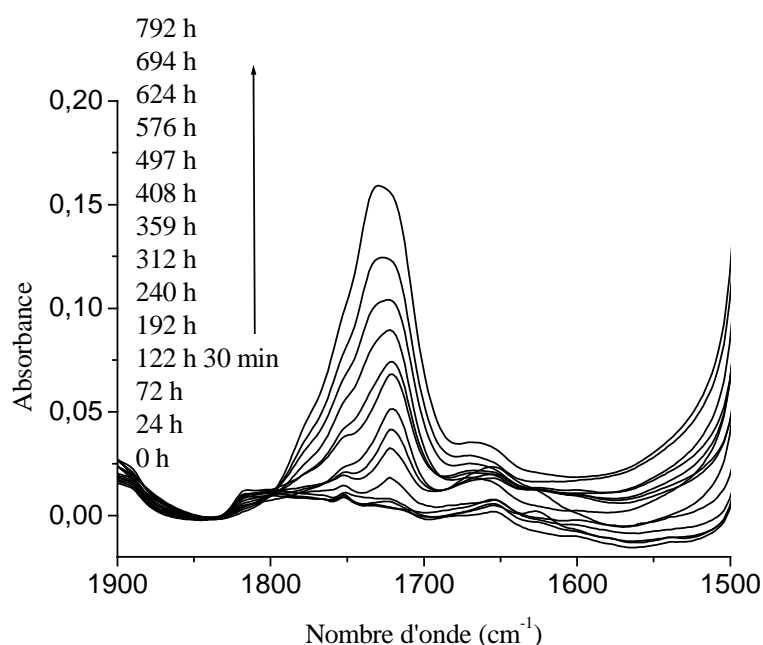


Figure 11 : Spectres IR de dépôts d'une solution aqueuse de PEO à pH = 3,1 au cours de l'irradiation, $[\text{PEO}] = 50\text{ mg mL}^{-1}$.

L'évolution du pH au cours de l'irradiation est reportée dans le **tableau 3**. Le pH diminue jusqu'à 2,8 après 840 h d'irradiation. Cette diminution peut être attribuée à la production d'acide formique dans la solution.

Tableau 3 : Evolution du pH de la solution aqueuse de PEO (pH initial 3,1) au cours de l'irradiation.

| t (h) | pH |
|------------|------------|
| 0 | 3,1 |
| 72 | 3,1 |
| 144 | 3,1 |
| 240 | 3,1 |
| 359 | 2,9 |
| 497 | 2,9 |
| 624 | 2,9 |
| 840 | 2,8 |

B- Analyse par SEC

L'analyse par SEC de la solution aqueuse de PEO de pH 3,1 au cours de la photooxydation montre comme précédemment une diminution des masses molaires moyennes et de la viscosité intrinsèque. Cependant, la vitesse de dégradation du PEO est plus rapide et sans période d'induction à ce pH (**figure 8a et 8b**). En effet, la diminution de M_w est de 82 % après 144 h d'irradiation et de 95% après 312 h.

La dégradation du PEO en produits de faible masse à partir de 200 h d'irradiation (**figure 8a**) peut être corrélée aux produits détectés par IR après 400 h d'irradiation qui correspondraient à des produits de dégradation des photoproduits primaires du PEO (formiate et ester).

3) $pH = 2,3$

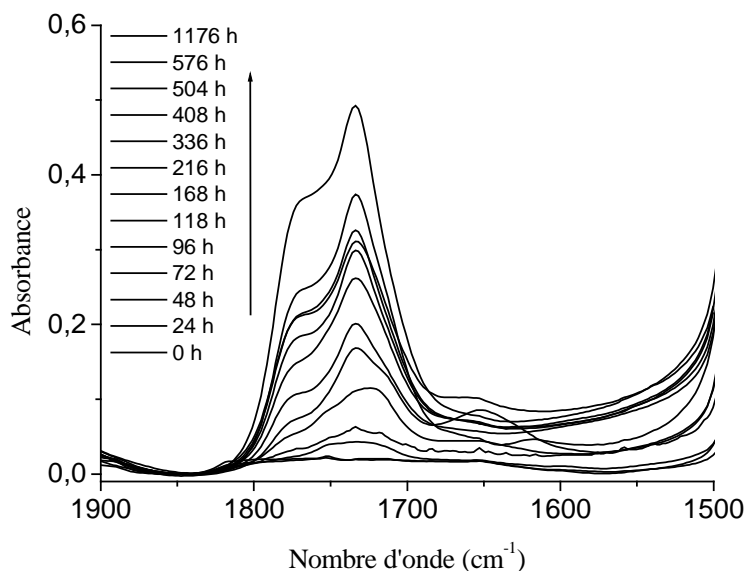
A- Analyse par IR

Les spectres IR obtenus au cours de l'irradiation d'une solution aqueuse de PEO à $pH = 2,3$ (**figure 12a**) montrent une augmentation de l'absorption dans la zone des produits carbonylés dès le début de l'irradiation avec un maximum à 1720 cm^{-1} et un épaulement à 1750 cm^{-1} , correspondant respectivement aux formiates macromoléculaires et aux esters (le ratio formiate/ester = 4/1). Après 120 h d'exposition, les maxima d'absorption sont déplacés vers 1735 cm^{-1} et 1770 cm^{-1} .

Comme précédemment à $pH = 3,1$, la présence d'ions HCOO^- n'est pas détectée, le pH du milieu étant inférieur au pK_a ($\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$), tous les ions de l'acide formique sont sous forme acide.

La **figure 12b** montre d'importantes modifications des spectres IR dans la zone $1600\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ après 100 h d'irradiation. Les bandes d'absorption caractéristiques du PEO ne sont plus identifiables, ce qui signifie que le polymère est complètement dégradé en milieu acide ($pH = 2,3$) au-delà de 120 h d'irradiation.

a)



b)

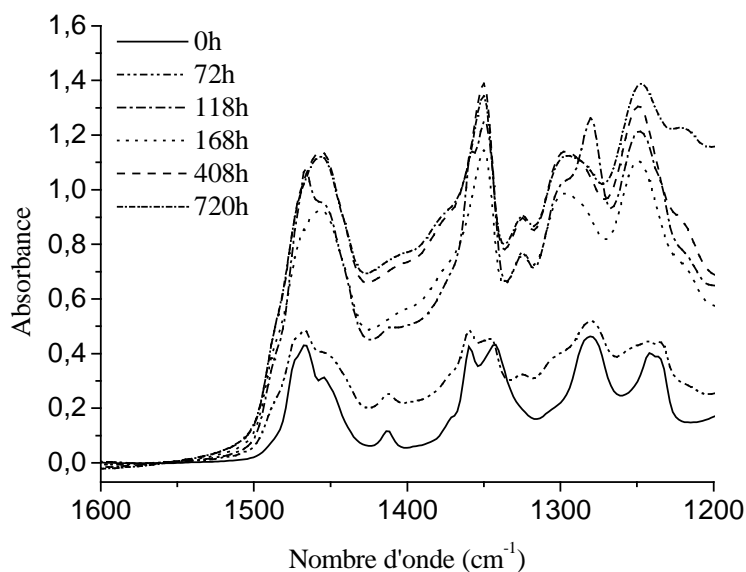


Figure 12 : Spectres IR de dépôts d'une solution aqueuse de PEO à pH = 2,3 au cours de l'irradiation, $[PEO] = 50 \text{ mg mL}^{-1}$

a) domaine des carbonyles ($1900\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$), b) zone $1600\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$.

B- Analyse par SEC

Les **figures 8a et 8b** montrent la diminution spectaculaire des masses molaires moyennes et de la viscosité intrinsèque, encore plus rapide qu'à pH = 3,1, sans période d'induction pour une solution aqueuse de PEO pH = 2,3. En effet, la masse molaire moyenne a diminué de 86 % après seulement 24 h d'irradiation et de 99% après 118 h. Ce résultat est en accord avec les observations faites par analyse IR (**figures 12 a et 12b**). Après 118 h d'irradiation, les chromatogrammes montrent l'élution d'oligomères dont la masse est en dehors de la gamme de séparation de la colonne. Les produits élués peuvent être : des oligomères, des lactones, l'acide formique.

D'après les spectres IR, comme dans le cas précédent (pH = 3,1), l'apparition de nouvelles bandes d'absorption (1735 cm^{-1} et 1770 cm^{-1}) après 118 h d'irradiation suggère la formation de produits secondaires, le polymère est complètement dégradé.

L'étude par spectroscopie IR des photoproduits du PEO irradié dans l'eau à différents pH a montré un comportement différent selon le pH du milieu. De plus, les mesures de pH en cours d'irradiation ont montré une évolution de ce pH avec acidification du milieu.

Pour essayer de mieux comprendre l'influence du pH du milieu sur les photoproduits détectés, nous avons étudié la stabilité de ces photoproduits (formiate et ester) dans l'eau en milieu acide ou basique.

2.2.3. Stabilité des photoproduits

a) dans l'eau

Pour étudier la stabilité des photoproduits issus de la photooxydation du PEO dans l'eau, les spectres IR d'un film de PEO irradié et de dépôts obtenus à partir de différentes solutions ont été comparés.

Le spectre IR d'un film de PEO irradié pendant 42 h a été comparé au spectre IR du dépôt obtenu après dissolution du même film dans l'eau (pH = 7,9) (*figure 13*).

Le spectre IR d'un film de PEO photooxydé présente deux bandes d'absorption dans le domaine des carbonyles, à 1720 cm^{-1} (formiate) et à 1750 cm^{-1} (ester).

Après dissolution dans l'eau déionisée, le pH de la solution est de 7,9 et le spectres IR du dépôt obtenu après évaporation de l'eau présente trois bandes d'absorption (1750 , 1720 et 1590 cm^{-1}). On observe l'apparition d'une bande supplémentaire à 1590 cm^{-1} par rapport au film et la diminution de l'intensité de la bande à 1720 cm^{-1} qui correspond aux formiates.

Ce résultat montre donc l'influence de l'eau sur les photoproduits formés dans le PEO, avec une hydrolyse partielle des formiates macromoléculaires pour conduire à la libération d'ions HCOO^- .

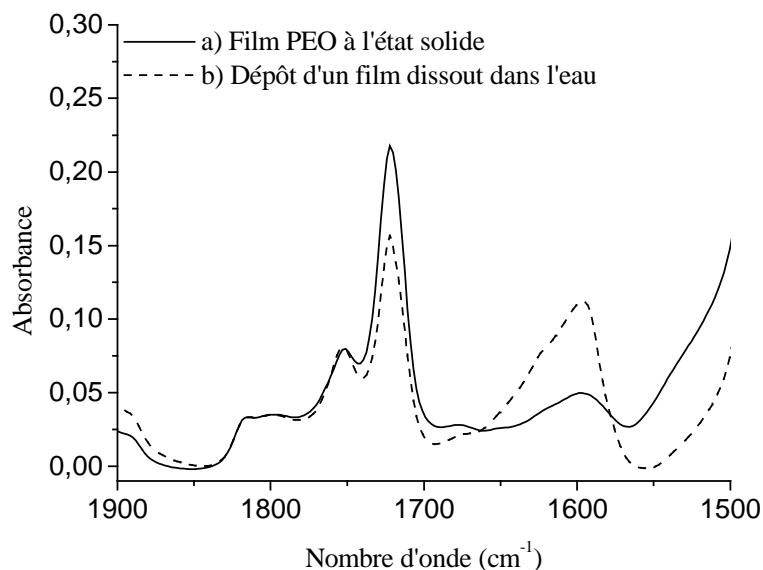


Figure 13 : Spectres IR du PEO irradié pendant 42 h

a) sous forme de film à l'état solide

b) sous forme de dépôt obtenu à partir du même film dissout dans l'eau.

b) Influence du pH

L'influence du pH du milieu sur la stabilité des photoproduits a également été étudiée.

Un film de PEO irradié pendant 42 h a alors été dissout dans l'eau à différents pH. Les dépôts des différentes solutions ont été analysés par IR (**figure 14**).

Le pH d'une solution aqueuse obtenue après dissolution du film irradiée pendant 42 h est de 7,9 pour une concentration en polymère de 50 mg mL⁻¹. Le dépôt de cette solution conduit comme nous l'avons vu précédemment à l'apparition de trois bandes d'absorption : formiates (1720 cm⁻¹), esters (1750 cm⁻¹) et ions de l'acide formique (1590 cm⁻¹).

Milieu basique :

Quand le pH de la solution est déplacé à 9,6, l'intensité de la bande d'absorption correspondant aux formiates (1720 cm⁻¹) diminue et celle correspondant aux ions de l'acide formique (1590 cm⁻¹) augmente. A pH plus basique (pH = 11,9), les bandes d'absorption des formiates et des esters disparaissent et deux nouvelles bandes centrées sur 1610 et 1665 cm⁻¹ apparaissent. Ces deux bandes ont déjà été observées durant les premiers temps de l'irradiation de la solution aqueuse de PEO à pH = 12,0 (**figure 9**).

Milieu acide :

Après dissolution dans une solution à pH = 4,0, le spectre IR du dépôt montre une diminution de l'intensité des bandes à 1720 et 1750 cm⁻¹ (formiate et ester) et l'apparition de la bande à 1590 cm⁻¹ avec un épaulement à 1620 cm⁻¹.

En milieu encore plus acide, pH = 2,6, la bande IR des formiates disparaît quasiment ainsi que celle à 1590 cm⁻¹ des ions HCOO⁻. En fait, le pH étant inférieur au pKa (HCOOH/HCOO⁻), la disparition des formiates de bouts de chaînes par hydrolyse conduit à de l'acide formique HCOOH à ce pH. Les analyses IR réalisées dans des études précédentes (10, 11) ont montré que l'acide formique ne restait pas piégé dans les dépôts.

La **figure 14** permet donc de mettre en évidence l'instabilité des formiates et des esters en milieu acide et basique. Les formiates s'hydrolysent en milieu acide avec libération d'acide formique (non détecté par IR car il s'évapore lors du séchage du dépôt) et en milieu basique avec production des ions de l'acide formique (1590 cm⁻¹ ou 1610 cm⁻¹ selon la nature du contre-ion). Les groupements esters s'hydrolysent en milieu basique pour donner des carboxylates (1665 cm⁻¹ ou 1620 cm⁻¹).

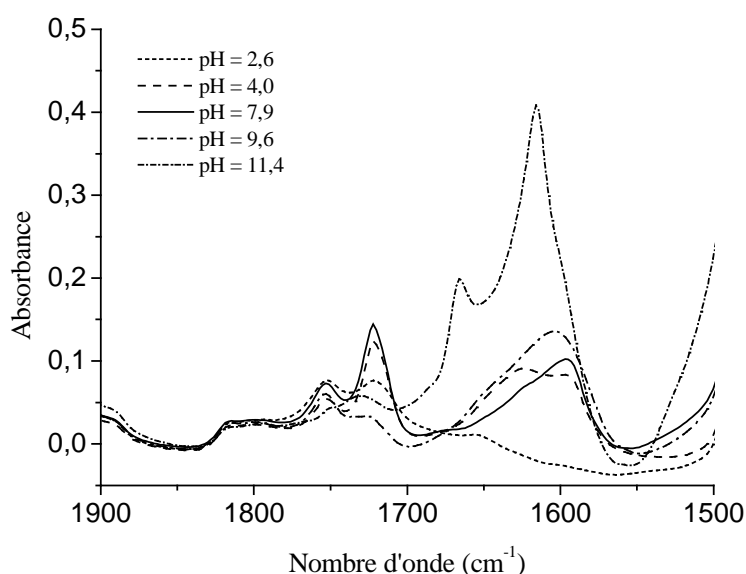


Figure 14 : Spectres IR de dépôts obtenus après dissolution d'un film de PEO dans l'eau à différents pH.

Le **schéma 2** résume la stabilité des esters et des formiates macromoléculaires en solution aqueuse à différents pH.

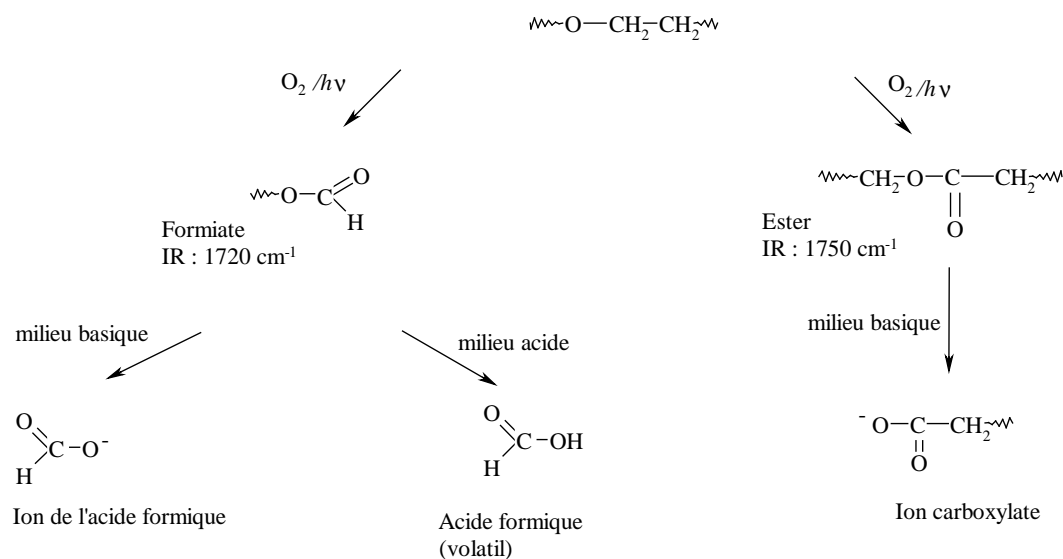


Schéma 2 : Effet du pH sur la stabilité des photoproduits.

2.2.4. Cinétiques de photooxydation

Les cinétiques de photooxydation à différents pH sont comparées en traçant l'évolution de l'absorbance à 1720 cm^{-1} mesurée sur les spectres IR en fonction du temps d'irradiation (**figure 15a**).

En fonction du pH initial de la solution, la vitesse d'accumulation des formiates est différente. L'absorbance augmente très rapidement à pH acide alors qu'à pH basique (pH = 12,0 et à pH = 8,4), on observe une période "d'induction", c'est-à-dire que les formiates ne sont détectés par spectroscopie IR dans les dépôts qu'après respectivement 500 h et 700 h pour les solutions à pH = 12,0 et pH = 8,4. L'absence de formiates pendant les 500 ou 700 premières heures d'irradiation s'explique par l'influence du pH du milieu (**figure 15b**). En effet, en milieu basique pH > 6-7, les formiates macromoléculaires subissent une hydrolyse, ce qui explique la présence d'ions HCOO^- détectés dans le milieu (**figure 15c**).

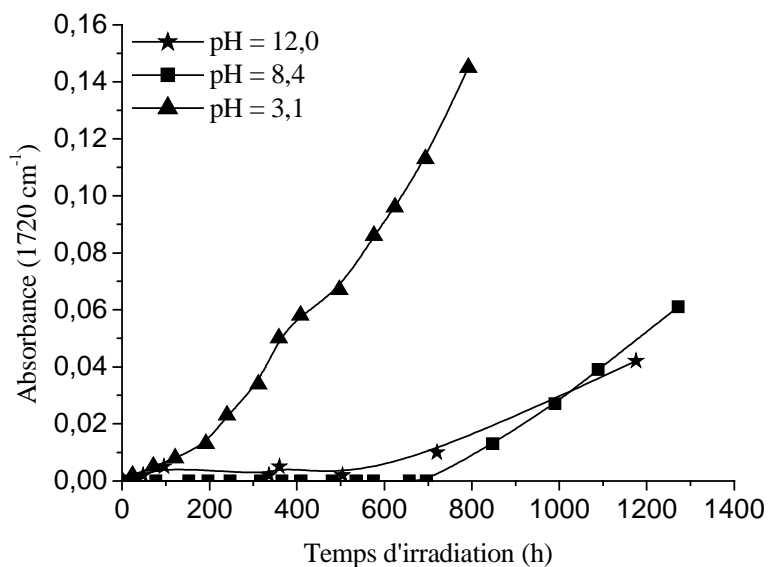


Figure 15a : Evolution de l'absorbance à 1720 cm⁻¹ de solutions aqueuses de PEO à différents pH, en fonction de la durée d'irradiation, [PEO] = 50 mg mL⁻¹.

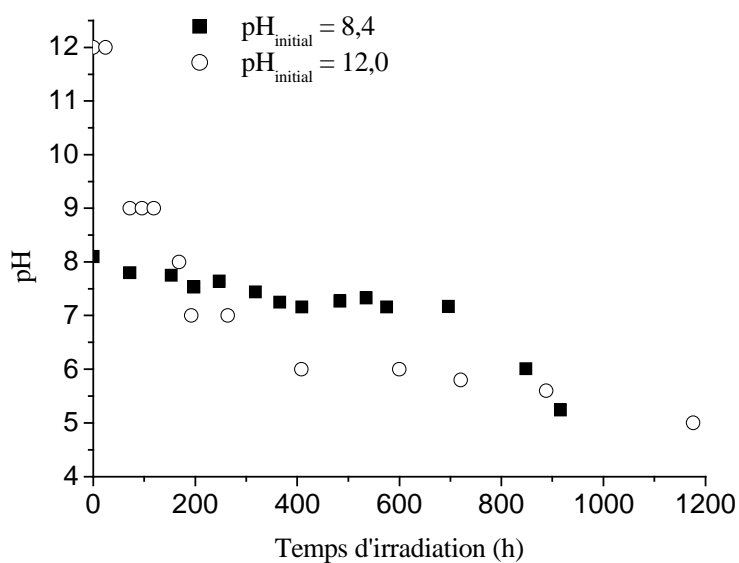


Figure 15 b : Evolution du pH de deux solutions aqueuses de PEO basiques : pH = 12,0 et pH = 8,4, [PEO] = 50 mg mL⁻¹.

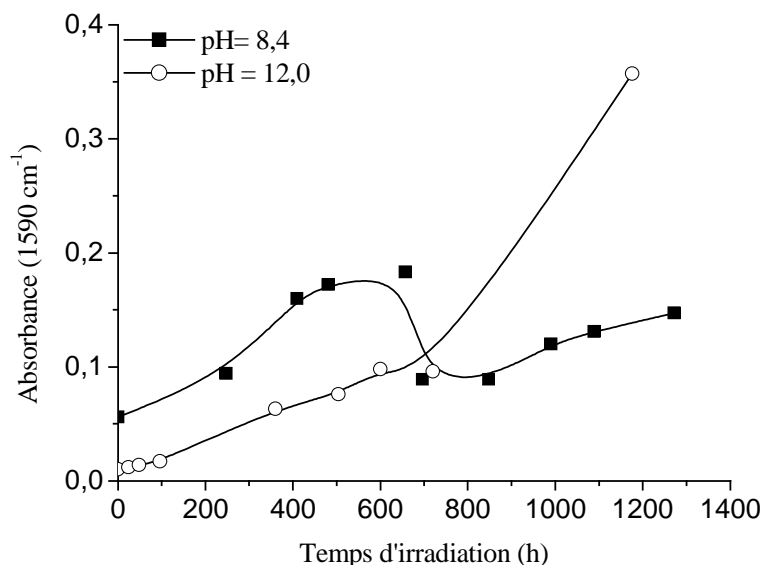


Figure 15 c : Evolution de l'absorbance à 1590 cm^{-1} de solutions aqueuses de PEO à pH basique ($\text{pH} = 8,4$ et $\text{pH} = 12,0$) en fonction de la durée d'irradiation, $[\text{PEO}] = 50\text{ mg mL}^{-1}$.

2.2.5. Influence de la concentration en PEO

L'effet de la concentration du PEO sur le mécanisme de dégradation du polymère a été abordé à différents $\text{pH} = 12,0, 8,4, 3,1$ et $2,3$ en comparant la photooxydation de solutions aqueuses de PEO à deux concentrations différentes : 50 mg mL^{-1} et 5 mg mL^{-1} . Parallèlement, le pH de ces solutions a été mesuré au cours des irradiations.

Il est important de souligner que la différence d'épaisseur entre les dépôts obtenus à partir des solutions concentrées (50 mg mL^{-1}) et des solutions diluées (5 mg mL^{-1}) (respectivement $16\text{ }\mu\text{m}$ et de $2\text{ }\mu\text{m}$) rend impossible la comparaison des cinétiques de photooxydation. La multiplication (ou la division) par un facteur 8 des absorbances (et des incertitudes des mesures pour de faibles absorbances) conduirait à des résultats peu fiables.

2.2.5.1. $\text{pH} = 8,4$

La photooxydation d'une solution aqueuse de PEO de concentration 5 mg mL^{-1} conduit à des modifications importantes des spectres IR dans la zone des carbonyles (**figure 16**). Pendant les 1000 d'irradiation heures d'irradiation, les trois bandes d'absorption des photoproduits primaires se développent (ions de l'acide formique, formiates et esters). Le

pH de la solution a aussi évolué de façon très significative, il a diminué de 8,4 à 2,9 après 1000 h de photovieillissement. Le ratio formiate/ester égal à 4/1.

Après 1000 h d'exposition, nous remarquons la diminution de l'intensité de la bande correspondant aux formiates. Cette diminution peut être reliée à l'évolution du pH de la solution au cours du vieillissement. En effet, l'hydrolyse des formiates devient plus importante quand le $\text{pH} < 3,0$. La proportion formiate/ester est alors de 1/1. En même temps, l'intensité de la bande d'absorption à 1590 cm^{-1} correspondant aux ions de l'acide formique diminue tout en se déplaçant progressivement vers les plus grands nombres d'onde 1605 cm^{-1} , ceci traduit la protonation des ions HCOO^- en acide formique $\text{pH} < \text{pK}_a (\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,78$.

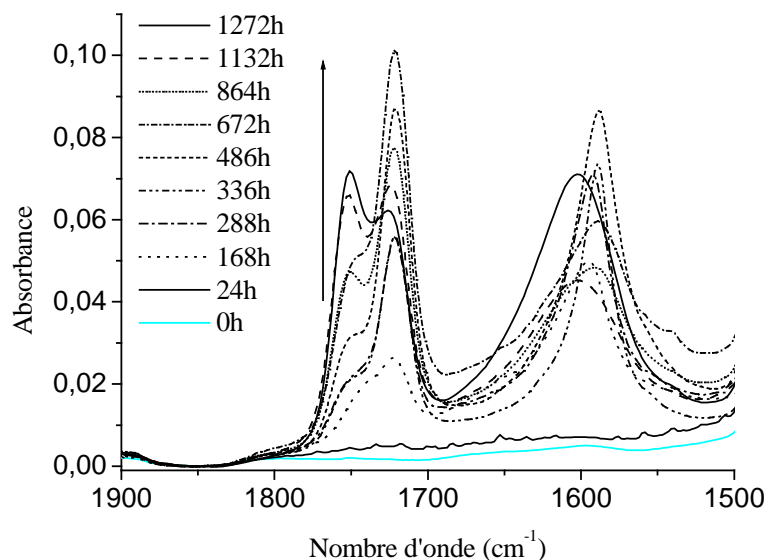


Figure 16 : Spectres IR de dépôts d'une solution aqueuse de PEO à $\text{pH} = 8,4$ au cours de la photooxydation, $[\text{PEO}] = 5\text{ mg mL}^{-1}$.

La comparaison des spectres IR de dépôts issus de la photooxydation du PEO en solution aqueuse aux deux concentrations (**figure 5 et figure 16**) montre que les photoproduits formés sont les mêmes et en même proportion durant les 1000 premières heures d'irradiation. Cependant, après 1000 h d'irradiation, le pH de la solution diluée est inférieur ($\text{pH} = 2,9$) à celui de la solution concentrée ($\text{pH} = 4,0$). L'hydrolyse partielle des formiates serait donc plus importante en solution diluée qu'en solution concentrée où les formiates continuent de

s'accumuler. Parallèlement, ces solutions ont été caractérisées au cours de l'irradiation par SEC (*figure 17*). La *figure 17* montre une diminution beaucoup plus rapide des masses molaires moyennes en solution diluée.

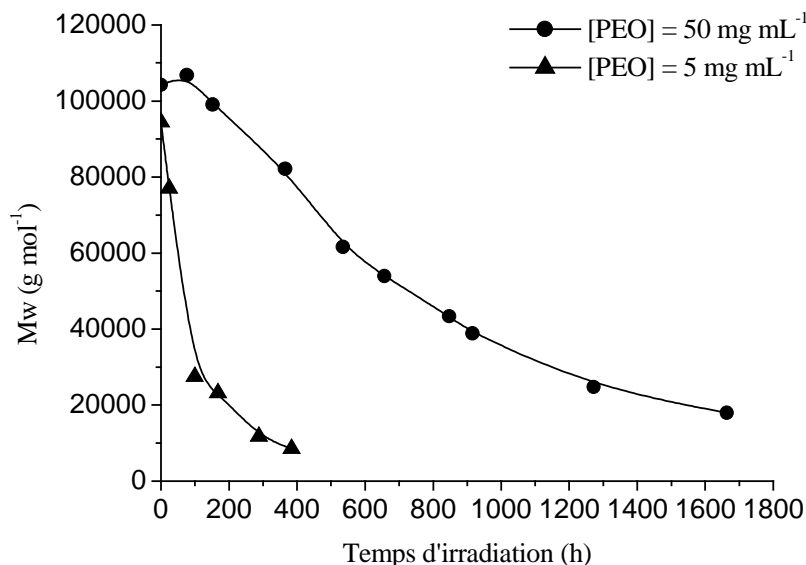


Figure 17 : Evolution des masses molaires moyennes (M_w) au cours de l'irradiation de deux solutions aqueuses de PEO à deux concentrations différentes (50 mg mL^{-1} et 5 mg mL^{-1}).

Selon *Vijayalakshmi et al* (13), la dégradation plus rapide du PEO en solution aqueuse diluée serait due à une mobilité accrue des chaînes de polymère en solution de viscosité plus faible.

A forte concentration, les solutions aqueuses de PEO présentent une diffusion notable de la lumière. Cet effet de diffusion pourrait contribuer à la diminution de la vitesse de phototransformation du PEO.

2.2.5.2. Effet du pH

Dans ces conditions, à plus faible concentration en PEO, nous avons de nouveau regardé l'effet du pH. A pH acide (2,3), nous remarquons la présence d'une nouvelle bande sur le spectre IR dès le début de l'irradiation à 1718 cm^{-1} et un épaulement à 1750 cm^{-1} correspondant aux esters macromoléculaires. Cette bande à 1718 cm^{-1} a pu être attribuée à la formation d'acides carboxyliques après des traitements chimique par NH_3 et SF_4 .

L'absence des formiates macromoléculaires dans ces conditions ($[PEO] = 0,5 \text{ mg mL}^{-1}$) peut être attribuée à leur hydrolyse totale en acide formique. Le dosage de l'acide formique réalisé en chromatographie ionique confirme cette hypothèse (**tableau 2**).

Tableau 2 : Evolution de la concentration de l'acide formique au cours de l'irradiation :

$[PEO] = 5 \text{ mg mL}^{-1}$, $pH = 2,3$.

| Temps d'irradiation (h) | [Acide formique] (mol L^{-1}) |
|-------------------------|--|
| 0 | $5,20 \times 10^{-3}$ |
| 408 | 0,239 |
| 840 | 0,343 |

2.2.6. Evolution de la TOC

La quantité de carbone totale (TC), carbone organique totale (TOC) et de carbone inorganique (IC) a été mesurée pour plusieurs solutions aqueuses diluées de PEO de concentration 5 mg mL^{-1} à différents pH : 12,0, 8,4, et 2,3.

Les valeurs reportées dans le **tableau 3** montrent l'absence d'un phénomène de minéralisation après 850 h d'irradiation. En effet, la quantité de carbone organique totale est restée constante avant et après irradiation des solutions aqueuses.

Tableau 3 : Evolution du carbone organique total durant l'irradiation du PEO en solution aqueuse à différents pH

| pH = 8,4 [PEO] = 5 mg mL ⁻¹ | | pH = 12,0, [PEO] = 5 mg mL ⁻¹ | | pH = 2,3, [PEO] = 5 mg mL ⁻¹ | |
|--|---------------------------|--|---------------------------|---|---------------------------|
| Temps (h) | TOC (mg L ⁻¹) | Temps (h) | TOC (mg L ⁻¹) | Temps (h) | TOC (mg L ⁻¹) |
| 0 | 2771 | 0 | 2785 | 0 | 2625 |
| 24 | 2808 | 48 | 2859 | 24 | 2496 |
| 99 | 2759 | 140 | 2859 | 72 | 2623 |
| 168 | 2865 | 212 | 2923 | 122 | 2655 |
| 288 | 2821 | 333 | 3041 | 144 | 2577 |
| 384 | 2679 | 553 | 2849 | 192 | 2403 |
| 552 | 2732 | 699 | 2814 | 240 | 2415 |
| 672 | 2524 | 858 | 2719 | 312 | 2383 |
| 792 | 2654 | | | 359 | 2383 |
| 868 | 2564 | | | 408 | 2584 |
| | | | | 497 | 2623 |
| | | | | 694 | 2304 |
| | | | | 840 | 2413 |

2.3. Photooxydation du PEO en solution aqueuse : Conclusions

Les analyses par spectroscopie infrarouge ont montré que la photooxydation du PEO en solution aqueuse de (concentration 50 mg mL⁻¹ ou 5 mg mL⁻¹, pH_{initial} = 8,4) conduisait à la formation de trois photoproduits : formiate macromoléculaire, ester macromoléculaire et de l'acide formique (sous forme HCOOH ou HCOO⁻ en fonction du pH) et une diminution du pH de la solution est observée. Ce dernier n'a pas été observé lors de la photooxydation du PEO à l'état solide. En effet, l'oxydation du PEO à l'état solide conduit à la formation de deux photoproduits : formiate et ester macromoléculaire dans les proportions 5/1 : formiate/ester alors que la photooxydation dans l'eau génère 4 formiates pour 1 ester. L'acide formique est formé par hydrolyse partielle acide ou basique des formiates. Cet acide est très majoritairement responsable de l'acidification de la solution aqueuse. Pour des temps d'irradiation très avancés en milieu acide, des produits secondaires apparaissent.

L'influence du pH initial de la solution aqueuse a été examinée en comparant le comportement du polymère à pH = 2,3, pH = 3,1, pH = 8,4 et pH = 12,0. Les résultats obtenus ont montré que les photoproduits formés dépendent du pH du milieu, avec

l'instabilité des formiates et des esters en milieu acide et basique. Les formiates s'hydrolysent en milieu acide avec libération de l'acide formique et en milieu basique avec production d'ions de l'acide formique. Les groupements esters s'hydrolysent en milieu basique pour donner des carboxylates.

L'analyse par SEC des solutions aqueuses de PEO au cours du vieillissement montre que quelque soit le pH initial, la photooxydation du PEO en solution aqueuse entraîne la diminution des masses molaires moyennes, ce qui traduit de nombreuses coupures de chaînes. L'analyse par SEC a également montré que la dégradation du PEO est plus rapide en milieu acide et en solution aqueuse diluée.

L'influence du milieu, solution aqueuse par rapport à l'état solide, se traduit par une stabilité différente des photoproduits mais ne modifie pas le mécanisme d'oxydation du PEO. En effet, les différences observées sont liées à des réactions d'hydrolyse des photoproduits en solution aqueuse et à l'évolution du pH.

3. Photooxydation PEO en solution aqueuse de en présence de Fe(III)

La photooxydation à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300$ nm) à 20°C d'une solution aqueuse de PEO en présence de Fe(III) a été réalisée. Les effets du pH, de concentration en polymère et en Fe(III) ont été étudiés.

3.1. Caractérisation d'une solution aqueuse de PEO en présence de Fe(III)

Une solution aqueuse de Fe(III) a été caractérisée dans une cellule UV-visible entre 200-800 nm pour suivre le vieillissement à température ambiante (20°C) du Fe(III) en absence et en présence du PEO.

3.1.1. Evolution à température ambiante de solutions aqueuses de Fe(III)

Au temps $t = 4$ min, après dissolution du Fe(III), nous retrouvons le complexe $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ dont le maximum d'absorption se situe à 297 nm (**figure 18**). Le vieillissement de la solution entraîne la disparition de ce maximum et une augmentation de l'absorbance tout au long du spectre jusqu'à 220 nm. Cette augmentation de la densité optique est attribuée à la formation des agrégats solubles de Fe(III). Dans ce domaine de concentration, le pourcentage de forme dimère $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ peut être considéré comme négligeable.

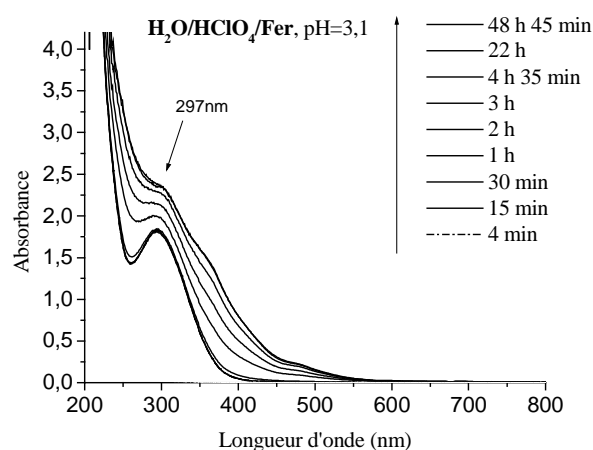


Figure 18 : Spectres UV-visible de solutions aqueuses de Fe(III) (6×10^{-4} mol L⁻¹) avec acidification préalable de la solution.

3.1.2. Evolution à température ambiante d'une solution aqueuse de fer en présence de PEO

Pour vérifier l'effet de la présence du PEO sur le vieillissement thermique du Fe(III), une solution aqueuse de PEO de concentration $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ en présence de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ($6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) a été préparée. L'évolution thermique de cette solution est représentée **figure 19**.

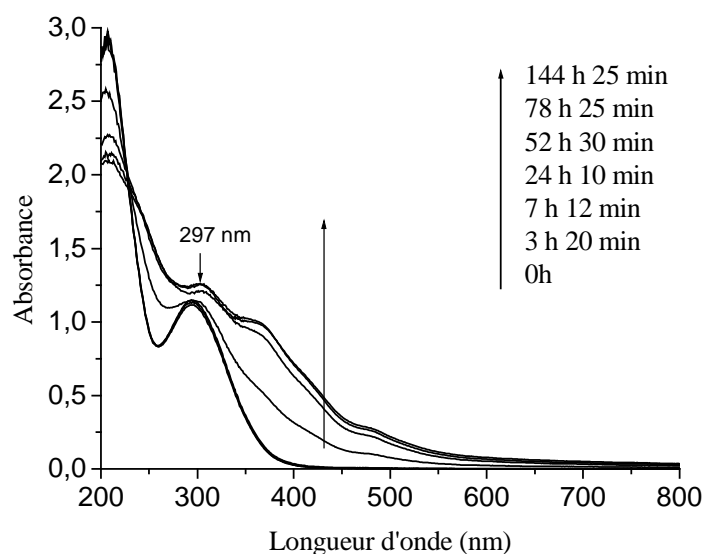


Figure 19 : Spectres UV-visible d'une solution aqueuse de PEO en présence de Fe(III), $[\text{Fe(III)}] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{PEO}] = 0,5 \text{ mg mL}^{-1}$, $\text{pH} = 3,1$.

La **figure 19** montre la formation du complexe $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ dont le maximum d'absorption se situe à 297 nm ($t = 0\text{h}$). Nous observons les mêmes bandes d'absorption correspondant au vieillissement thermique du Fe(III) en présence ou en absence de PEO. Ce résultat montre qu'il ne se forme aucun complexe entre le PEO et le Fe(III).

Au cours du vieillissement thermique, la densité optique croît de part et d'autre de la bande centrée à 297 nm, il se forme une ou plusieurs espèces d'agrégats de Fe(III) solubles. De plus, aucune bande d'absorption correspondant à une éventuelle complexation du Fe(III) par le polymère n'est observée.

3.2. Photooxydation du PEO en solution aqueuse en présence de Fe(III)

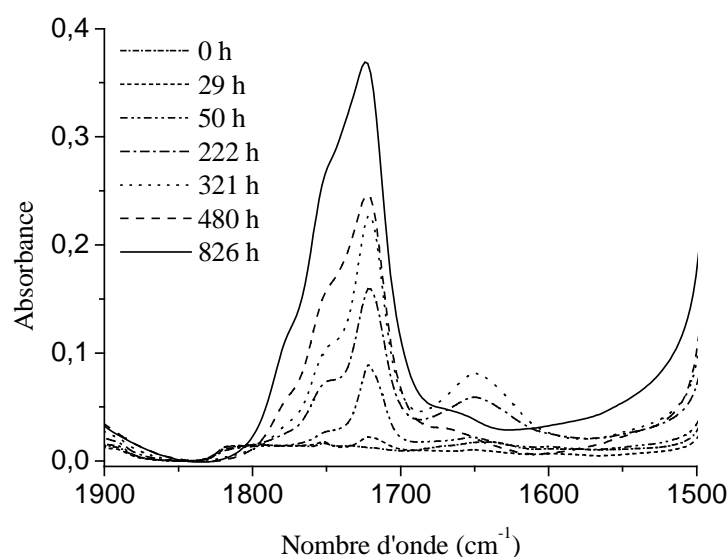
L'oxydation du PEO photoinduite par le Fe(III) (6×10^{-4} mol L⁻¹) ($\lambda > 300$ nm), à 20°C a été étudiée en solution aqueuse à deux pH initiaux différents : 3,1 et 7,8. Le pH = 3,1 est celui utilisé au laboratoire pour éliminer photochimiquement les polluants organiques parce qu'il s'agit du pH naturel du Fe(III) dans l'eau à cette concentration.

3.2.1. pH = 3,1

A- Analyse par IR

L'irradiation à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300$ nm) d'une solution aqueuse de PEO dont le pH initial est fixé à 3,1, en présence de Fe(III) conduit à des modifications des spectres IR de la solution irradiée.

a)



b)

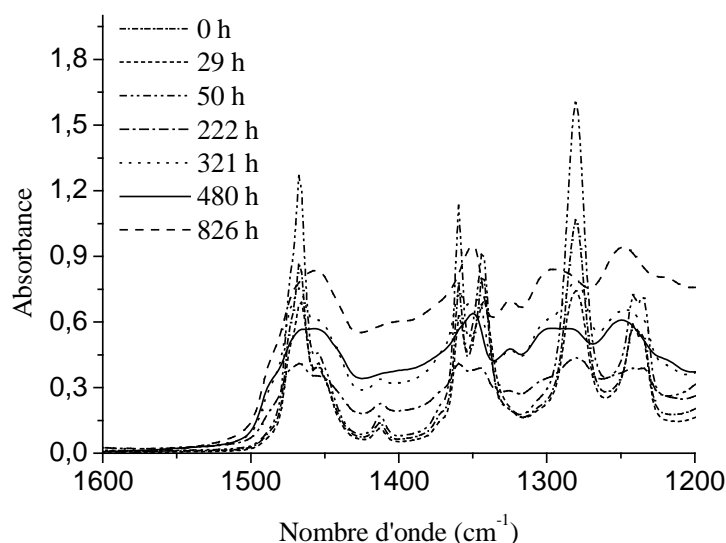


Figure 20 : Spectres IR de dépôts d'une solution aqueuse de PEO en présence de Fe(III) à $\text{pH} = 3,1$ au cours de la photooxydation, $[\text{PEO}] = 50 \text{ mg mL}^{-1}$, $[\text{Fe(III)}] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a) dans le domaine des carbonyles ($1900\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$), b) dans la région $1600 \text{ cm}^{-1}\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$.

Dans la région des carbonyles ($1900\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$) (**figure 20a**), nous observons le développement de la bande d'absorption à 1720 cm^{-1} correspondant aux formiates macromoléculaires et d'un épaulement à 1750 cm^{-1} correspondant aux esters macromoléculaires durant les 480 premières heures d'irradiation. Après 480h, l'intensité des bandes correspondant aux formiates et aux esters continue d'augmenter et en parallèle un nouvel épaulement à 1770 cm^{-1} apparaît. Il correspondrait comme nous l'avons déjà expliqué dans le cas de la photooxydation du PEO en solution aqueuse en absence de Fe(III), à un produit secondaire formé par réarrangement ou hydrolyse des produits primaires à $\text{pH} < 3,0$ (ce produit pourrait être une lactone à 5 atomes). En effet, le pH de la solution a diminué de 3,1 à 2,5 au cours du vieillissement, après 480 h d'irradiation, dû principalement à l'hydrolyse acide partielle des formiates.

De plus, la **figure 20b** montre, dans la région $1600\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$, que les bandes d'absorptions caractéristiques du polymère ne sont plus identifiables après 480 h d'irradiation. En d'autres termes, le polymère est complètement dégradé.

Les produits d'oxydation du PEO dans l'eau en présence et en absence (**figure 11**) de Fe(III) à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,1$ sont identiques et se forment avec la même stoechiométrie (4/1 : formiate/ester) dans les deux cas.

Nous pouvons alors conclure que le mécanisme de photooxydation du PEO en solution aqueuse est le même en absence et en présence de Fe(III) à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,1$.

B- Cinétiques de photooxydation : Effet de la présence du Fe(III)

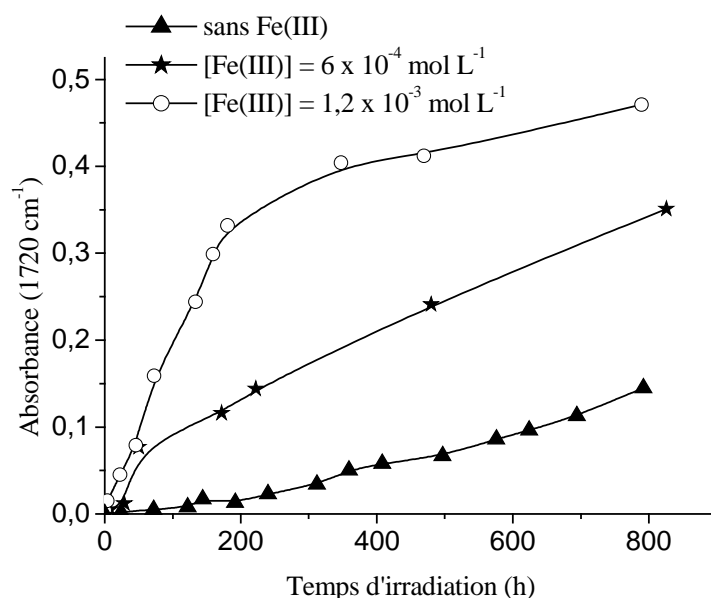


Figure 21 : Evolution de l'absorbance à 1720 cm^{-1} en fonction de la durée d'irradiation de solutions aqueuses de PEO (50 mg mL^{-1}) à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,1$ en absence et en présence de Fe(III) (6×10^{-4} et $1,2 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$).

La **figure 21** montre les variations de l'absorbance à 1720 cm^{-1} (formiates) en absence et en présence de Fe(III) en fonction de la durée d'irradiation d'une solution aqueuse de PEO à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,1$. En présence de Fe(III), deux pentes sont observées dans la cinétique de formation des carbonyles : dans la première partie la vitesse de formation des formiates est plus rapide. En effet, comme nous l'avons expliqué dans la partie bibliographique, à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,1$, l'espèce monomère $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est majoritaire dans la solution aqueuse et également la plus active photochimiquement en termes de production des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$.

Au cours de l'irradiation d'une solution aqueuse contenant du Fe(III), nous observons la formation de sels de fer ferreux Fe(II). Nous avons suivi l'évolution de la concentration du Fe(II) formé au cours de l'irradiation (**figure 22**).

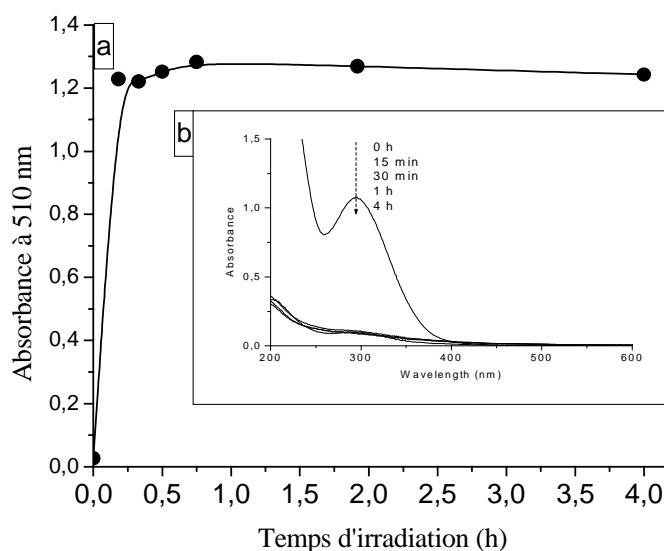
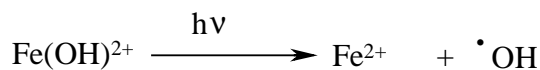
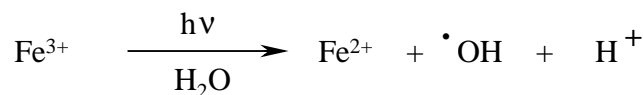


Figure 22 : a) Formation de $\text{Fe}(\text{II})$ pendant l'irradiation de solutions aqueuses de PEO en présence de $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,1$, $[\text{PEO}] = 0,1 \text{ mg mL}^{-1}$, $[\text{Fe}(\text{III})] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$,
 b) Spectres UV-visible du PEO en solution aqueuse en présence de $\text{Fe}(\text{III})$,
 $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,1$, $[\text{PEO}] = 0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ durant la photooxydation.

Comme nous pouvons le voir sur la **figure 22**, la concentration de $\text{Fe}(\text{II})$ augmente très rapidement au début et atteint un plateau. La concentration maximale de $\text{Fe}(\text{II})$ est d'environ $6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Ce résultat montre que pratiquement 100% du $\text{Fe}(\text{III})$ de départ est réduit en $\text{Fe}(\text{II})$ à l'équilibre photostationnaire (6). Différentes réactions sont en compétition à l'équilibre photostationnaire parmi lesquelles :

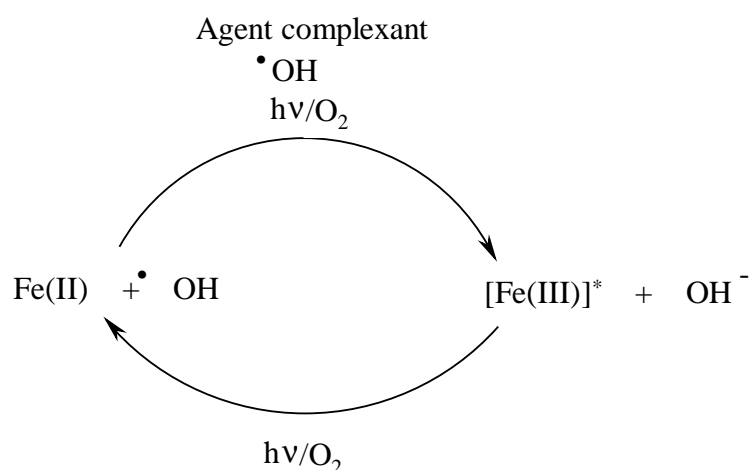


Figure 23 : Schéma de l'équilibre photostationnaire entre Fe(III) et Fe(II) en présence de composés organiques, [Fe(III)] représente toutes les formes de fer ferrique au cours du cycle [Fe(II)]/[Fe(III)].

La seconde pente de la cinétique de photooxydation du PEO en solution aqueuse en présence de Fe(III) montre la diminution de la vitesse de formation des formiates. Dans cette partie de la cinétique, le cycle photocatalytique entre le Fe(III) et le Fe(II) établie en solution aqueuse participe au processus d'oxydation du PEO. A partir de ce cycle photocatalytique, le radical hydroxyle •OH est formé de façon régulière mais en quantité moins importante qu'au début de l'expérience (6) (figure 23).

C- Analyse par SEC

Les changements provoqués par l'irradiation d'une solution aqueuse de PEO en présence de Fe(III) sont caractérisés par l'évolution des masses molaires moyennes. La masse molaire moyenne du polymère a diminué de 70% après 50 h d'irradiation et de 94% après 170 h (figure 24) en présence de Fe(III), alors qu'en en absence de Fe(III), Mw diminue de 10% après 50 h d'irradiation et de 95% après 316 h d'irradiation. Le mécanisme de coupure de chaîne est donc accéléré par la présence de Fe(III).

Ce résultat se corrèle bien avec la cinétique d'apparition des formiates (figure 21), aussi bien en présence qu'en absence de Fe(III), ce qui montre l'effet photoinducteur du Fe(III) par formation de radicaux •OH. Le Fe(III) accélère la photooxydation du polymère et donc sa dégradation.

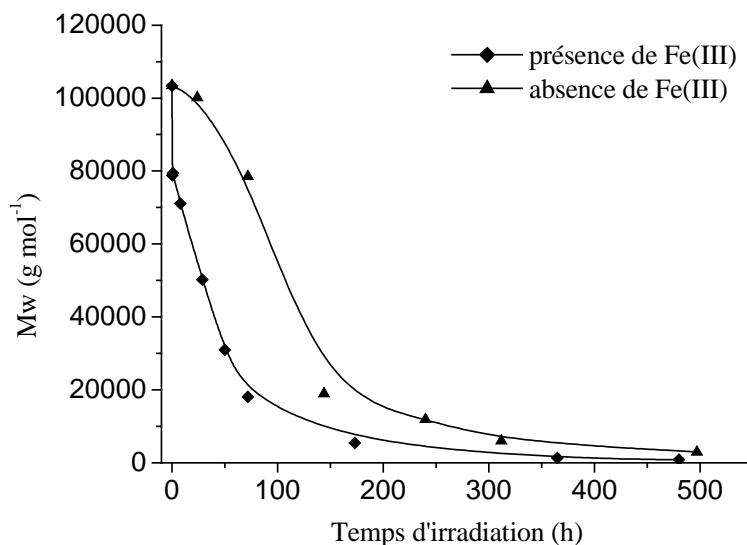


Figure 24 : Evolution des masses molaires moyennes de PEO (50 mg mL^{-1}) en fonction du temps d'irradiation en présence et en absence de Fe(III),
 $[\text{Fe(III)}] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,1$.

D- Influence de la concentration du Fe(III)

La cinétique de photooxydation du PEO en solution aqueuse dépend fortement de la concentration du Fe(III) à $\text{pH} = 3,1$ (**figure 21**). L'accumulation des formiates, qui implique des coupures de chaînes, est plus rapide quand la concentration du Fe(III) est plus importante. Cet effet est lié à la quantité de l'espèce Fe(OH)^{2+} présente en solution, elle est plus importante quand la concentration en Fe(III) est plus grande à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,1$.

3.2.2. $\text{pH} = 7,8$

Afin de comprendre l'effet du pH initial de la solution en présence de Fe(III), nous avons irradié une solution aqueuse de PEO en présence de Fe(III) à $\text{pH} = 7,8$. Alors que le pH d'une solution aqueuse de PEO de concentration 50 mg mL^{-1} est de 8,4, l'ajout de Fe(III) ($6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dans la solution) réduit le pH à 7,8.

A- Analyse par IR

L'analyse IR de dépôts de la solution aqueuse de PEO en présence de Fe(III) à $\text{pH}_{\text{initial}} = 7,8$ au cours de l'irradiation montre la présence des trois mêmes photoproduits

primaires (formiates, esters et ions de l'acide formique) avec le même rapport formiate/ester égal à 4/1 (*figure 25*).

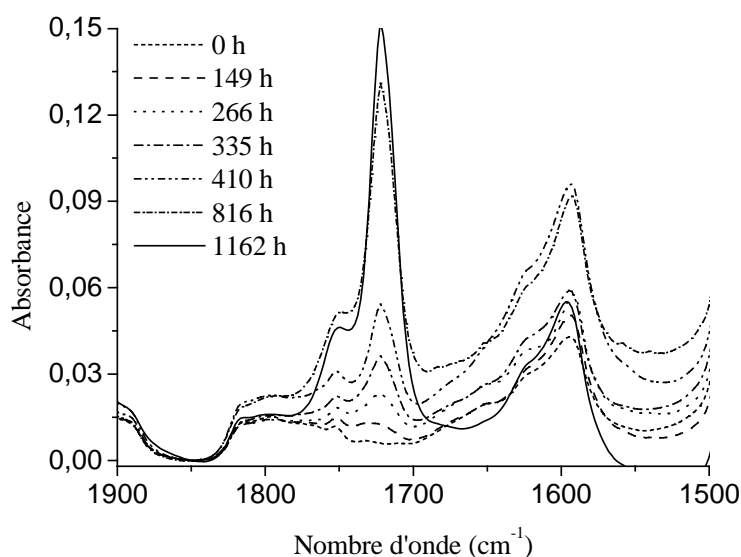


Figure 25 : Spectres IR des dépôts d'une solution aqueuse de PEO en présence de Fe(III) à pH=7,8 au cours de la photooxydation, $[PEO] = 50 \text{ mg mL}^{-1}$, $[Fe(III)] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

B- Cinétiques de photooxydation et évolution du pH

Comme le montre la *figure 26*, le pH de la solution aqueuse n'est pas resté constant au cours du vieillissement de la solution. Il a diminué de 7,8 à 4,4 après 840 h d'irradiation. Ce sont principalement les ions de l'acide formique accumulés durant l'irradiation qui sont responsables de l'acidification du milieu. La *figure 26* montre aussi l'évolution de l'absorbance des groupements carbonyles au cours de l'irradiation. Jusqu'à 200 h, ni les formiates ni les esters ne se sont accumulés. En effet dans cet intervalle de temps, la quasi-totalité des formiates et des esters est hydrolysée en ions de l'acide formique et en carboxylates à cause du pH de la solution qui est supérieur à 6,0. Après 200 h d'irradiation, les formiates et les esters commencent à s'accumuler dans la solution et le pH continue de diminuer.

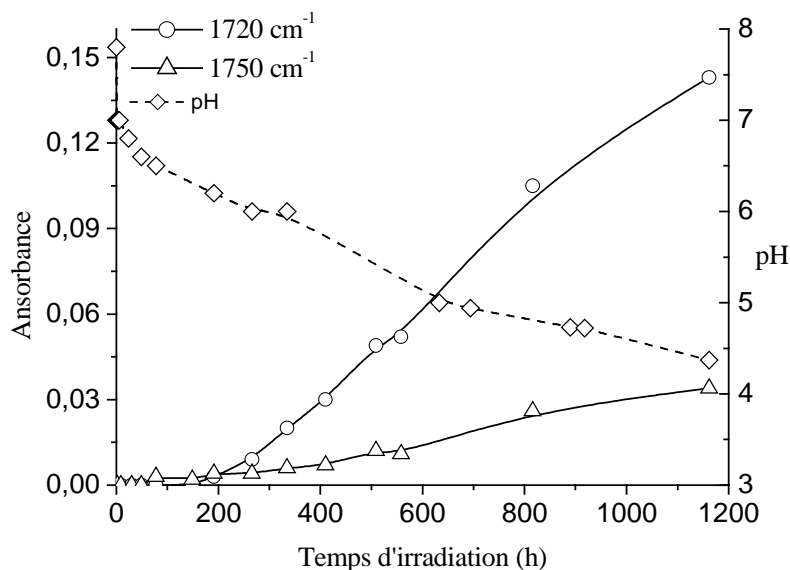


Figure 26: Evolution de l'absorbance à 1720 cm^{-1} et 1750 cm^{-1} et du pH de la solution en fonction de la durée d'irradiation; $[\text{PEO}] = 50\text{ mg mL}^{-1}$, $[\text{Fe(III)}] = 6 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,8$.

C- Effet de la présence de Fe(III) à $\text{pH} = 7,8$

Les variations de l'absorbance des groupements carbonyles à 1720 cm^{-1} et 1750 cm^{-1} respectivement en fonction du temps d'irradiation en présence et en absence de Fe(III) à $\text{pH} = 7,8$ et $8,4$ sont représentées **figure 27**. Cette figure montre que l'accumulation des formiates et des esters est beaucoup plus importante en présence de Fe(III) même si on part d'un $\text{pH} = 7,8$ sachant qu'à ce pH, le Fe(III) n'est que très faiblement soluble. L'efficacité du fer devient effective après 200 h d'exposition quand le pH de la solution est en dessous de 6. En effet, à ce pH, le Fe(III) peut commencer à se solubiliser dans l'eau et à jouer son rôle efficace de photoinducteur.

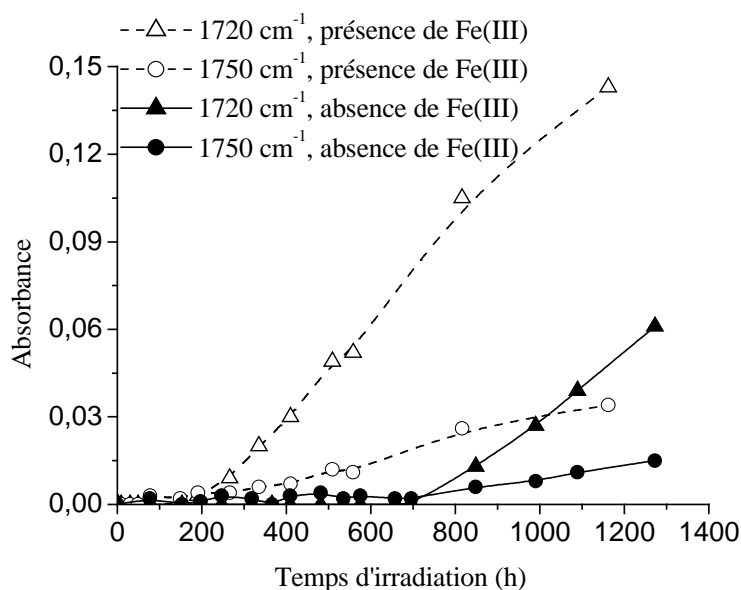


Figure 27 : Evolution de l'absorbance à 1720 et 1750 cm^{-1} et du pH de la solution en fonction de la durée d'irradiation en présence et en absence de Fe(III) à pH 7,8 et 8,4 respectivement; $[\text{PEO}] = 50 \text{ mg mL}^{-1}$, $[\text{Fe(III)}] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

3.2.3. Effet du pH initial de la solution en présence du Fe(III)

Comme le montre la **figure 28**, la photooxydation du PEO en solution aqueuse en présence du Fe(III) est plus rapide à pH = 3,1 en particulier au début de l'irradiation. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où le pH contrôle la solubilité et la spéciation des espèces monomères du Fe(III) présentes en solution. Le Fe(III) devient soluble dans l'eau à pH = < 6,0 (14), ainsi à un pH = 3,1, l'espèce Fe(OH)^{2+} la plus photoactive en terme de génération de radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ est majoritaire.

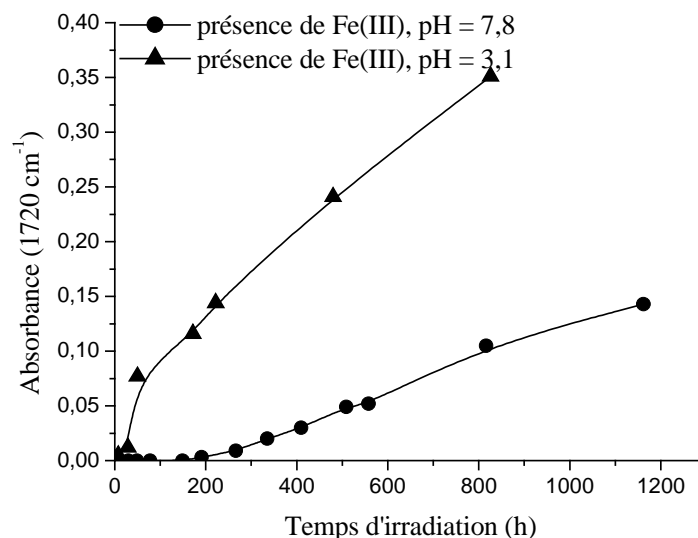


Figure 28 : Evolution de l'absorbance à 1720 cm^{-1} en fonction de la durée d'irradiation en présence de Fe(III) ; $\text{pH} = 3,1$ et $\text{pH} = 7,8$; $[\text{PEO}] = 50\text{ mg mL}^{-1}$, $[\text{Fe(III)}] = 6 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$.

3.2.4. Influence de la concentration en PEO

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'effet de la concentration en PEO en présence de Fe(III) . Pour cela nous avons irradié une solution aqueuse de PEO de concentration 5 mg mL^{-1} à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,1$ et en présence de Fe(III) ($6 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$), nous avons ensuite comparé les résultats obtenus avec ceux d'une solution 10 fois plus concentrée. L'analyse IR montre la formation des mêmes photoproduits à 5 mg mL^{-1} qu'à 50 mg mL^{-1} .

La Analyse par SEC des solutions aqueuses diluées et concentrées au cours du vieillissement montre une diminution des masses molaires moyennes du polymère ce qui traduit de nombreuses coupures de chaînes (**figure 29**). Ces coupures de chaînes sont beaucoup plus importantes et rapide en solution diluée. Effectivement, après 20 h d'irradiation, les masses des molécules éluées sont en dehors de la gamme de séparation de la colonne.

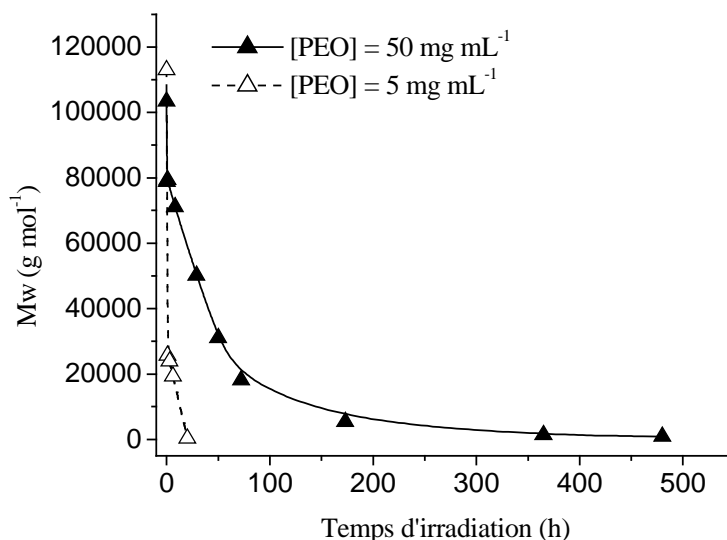


Figure 29 : Evolution des masses molaires moyennes de PEO (M_w) en fonction du temps d'irradiation en présence de $Fe(III)$, $[Fe(III)] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[PEO] = 50 \text{ mg mL}^{-1}$ et 5 mg mL^{-1} , $pH = 3,1$.

3.2.5. Minéralisation

Un autre aspect de cette étude consiste à tester l'efficacité des sels ferriques dans l'élimination du PEO de la solution aqueuse. Le suivi de la minéralisation du PEO au cours de l'irradiation a été réalisé par la mesure de la concentration du carbone organique total (TOC) (**figures 30a et 30b**). Pour des concentrations en PEO de l'ordre de $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$, la concentration en carbone organique total diminue jusqu'à sa disparition totale et rapide au bout de 70 h d'irradiation en présence de $Fe(III)$ à pH acide ($pH = 3,1$ ou $pH = 2,3$). La dégradation d'une solution aqueuse de PEO 5 fois plus concentrée en polymère $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ (**figure 30b**) nécessite une durée d'irradiation plus longue. Dans ce cas, la minéralisation totale est atteinte au bout de 320 h d'exposition. En absence de $Fe(III)$ (**figure 30a**), aucune diminution de la concentration en carbone organique total n'est observée après 340 h d'irradiation.

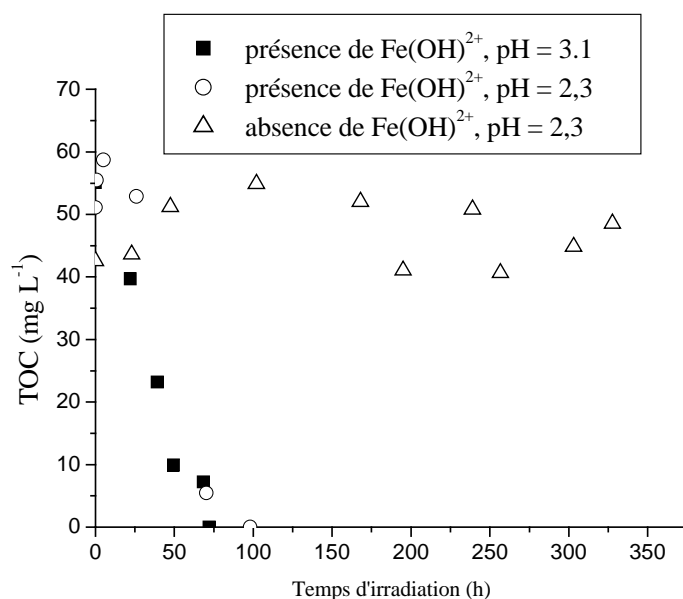


Figure 30a : Evolution de la TOC en solution aqueuse durant l'irradiation, $[PEO] = 0,1 \text{ mg mL}^{-1}$, $pH = 2,3$ ou $3,1$, $[Fe(III)] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

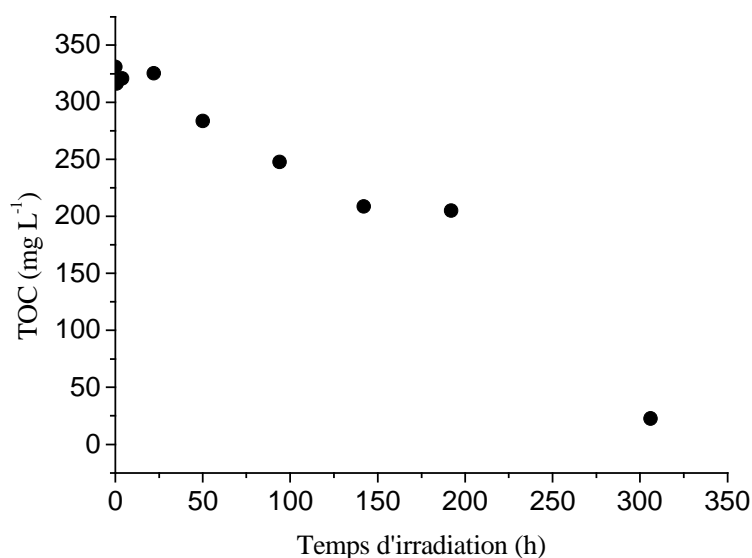


Figure 30b : Evolution de la TOC en solution aqueuse durant l'irradiation, $[PEO] = 0,5 \text{ mg mL}^{-1}$, $pH = 3,1$, $[Fe(III)] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Nous avons montré l'effet photoinducteur du Fe(III) par formation de radicaux $\cdot OH$ allant dans ce cas jusqu'à minéralisation totale du polymère et donc l'élimination de tout produit organique pouvant perturber les systèmes aquatiques.

Cette étude, d'un point de vue pratique, permet de mettre en évidence l'importance des sels ferriques dans la dépollution des systèmes contenant du (poly oxyde) d'éthylène.

3.3. Photooxydation du PEO en solution aqueuse en présence de Fe(III) :

Conclusions

Les résultats obtenus sur la photooxydation du PEO en solution aqueuse en présence de Fe(III) à différents pH et à différentes concentrations (en Fe(III) et en PEO) montrent la formation des mêmes photoproduits qu'en absence de Fe(III) au cours de l'irradiation : formiate macromoléculaire, ester macromoléculaire et ions de l'acide formique avec les mêmes stoechiométries. Par contre, en présence de Fe(III), la dégradation du polymère par coupures de chaîne est plus rapide. L'efficacité des sels ferriques a surtout été observée à pH acide (pH= 3,1) car à ce pH l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est majoritaire et il s'agit de l'espèce la plus photoactive en terme de production de radicaux hydroxyles.

La libération d'acide formique lors de la photooxydation du PEO et donc sa présence dans le compartiment aquatique peut avoir des conséquences dramatiques sur l'environnement. En effet, l'acidification du compartiment aquatique a tendance à perturber les écosystèmes. Cependant, nous avons noté qu'en présence de Fe(III), la dégradation du polymère est totale. En effet, celle-ci va aller jusqu'à la minéralisation totale, c'est-à-dire la transformation du polymère en CO_2 et H_2O . Du point de vue environnement, ce résultat est très important car il montre encore une fois l'efficacité des sels ferriques pour la décontamination des milieux aquatiques.

4. Vieillissement thermique du PEO en solution aqueuse

Des expériences de thermooxydation à 50°C, de solutions aqueuses de PEO sont réalisées afin d'évaluer la contribution thermique dans le vieillissement du PEO. L'effet du pH et la présence du Fe(III) ont été examinés.

4.1. Effet du pH

4.1.1. pH = 8,4 et pH = 12,0

Aucun produit d'oxydation n'a été détecté par analyse IR pour des solutions aqueuses de PEO à pH_{initial} = 8,4 ou à pH_{initial} = 12,0 chauffées pendant 900 h à 50°C. Le pH du milieu n'a également pas évolué.

4.1.2. pH = 3,1

A- Analyse par IR

Contrairement aux solutions dont le pH initial est neutre ou basique, le chauffage à 50°C d'une solution aqueuse de PEO dont le pH initial a été ajusté à 3,1 conduit à l'apparition de formiates (1720 cm⁻¹) et d'esters (1750 cm⁻¹) en quantité équimolaire durant les 410 premières heures d'irradiation (**figure 31**).

Après 410h, la bande d'absorption à 1720 cm⁻¹ (formiate) est sous forme d'épaulement alors que celle à 1750 cm⁻¹ (ester) continue d'augmenter. De plus, un nouvel épaulement qui correspondrait à un produit secondaire est également observé vers 1735 cm⁻¹.

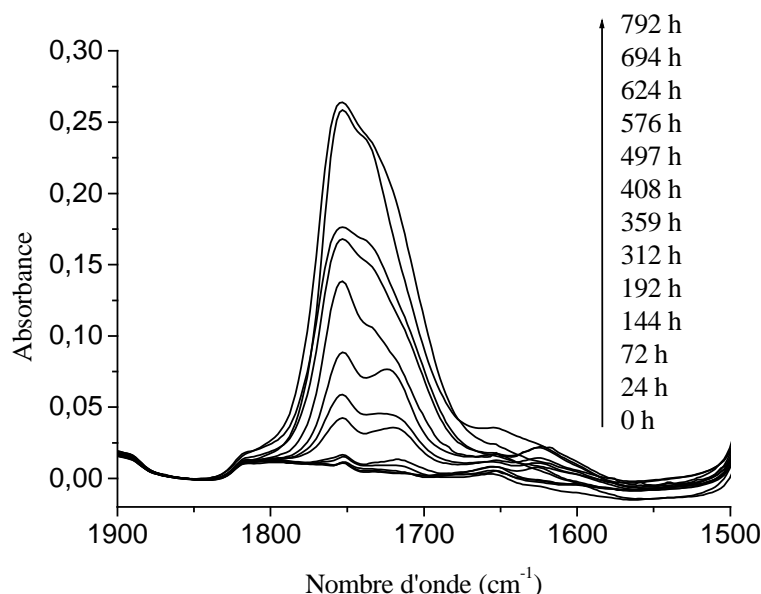


Figure 31 : Spectres IR de dépôts d'une solution aqueuse de PEO à pH = 3,1 au cours de la thermooxydation, [PEO] = 50 mg mL⁻¹.

B- Cinétique de thermooxydation et évolution du pH

L'évolution des absorbances à 1720 cm⁻¹ et 1750 cm⁻¹ ainsi que l'évolution du pH initial de la solution ont été suivis au cours du chauffage (**figure 32**).

Le pH initial de la solution a diminué de 3,1 à 2,4 après 500 h de chauffage. Au-delà de ce temps de chauffage, le pH de la solution se stabilise à pH = 2,4.

Parallèlement, les spectres IR montrent une accumulation équimolaire des formiates et des esters au cours des 400 premières heures de chauffage. Entre 400 et 600 h, les esters s'accumulent de manière plus importante et au-delà de 600 h, l'accumulation est pratiquement stoppée. En effet, plus le milieu devient acide et plus la vitesse d'hydrolyse des formiates est importante. L'accumulation des esters en quantité supérieure aux formiates après 400 h de chauffage peut s'expliquer par l'évolution du pH du milieu.

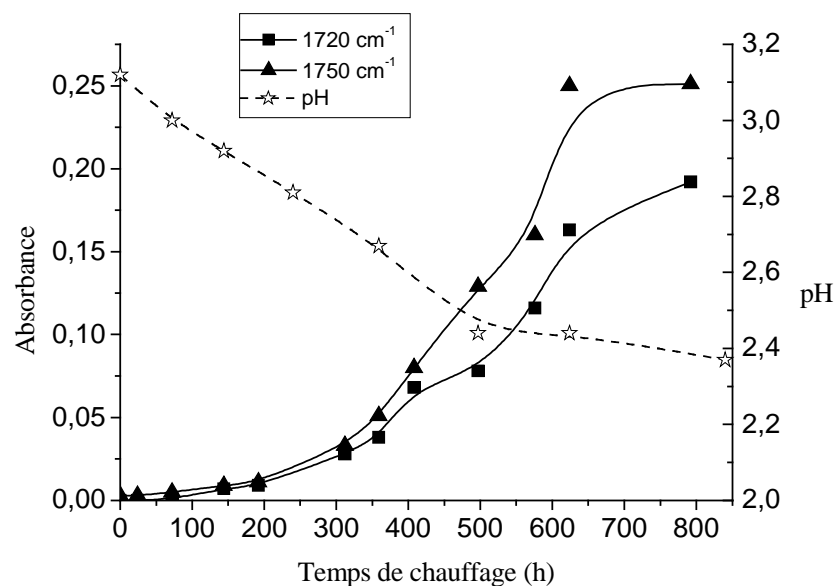


Figure 32 : Evolution de l'absorbance à 1720 et 1750 cm^{-1} et du pH de la solution en fonction de la durée de chauffage; $[\text{PEO}] = 50 \text{ mg mL}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,1$.

C- Analyse par SEC

Le vieillissement par thermooxydation à 50°C du PEO en solution aqueuse à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,1$ a été caractérisé par SEC (**figure 33**). Nous observons la diminution des masses molaires moyennes provoquée par des coupures de chaînes.

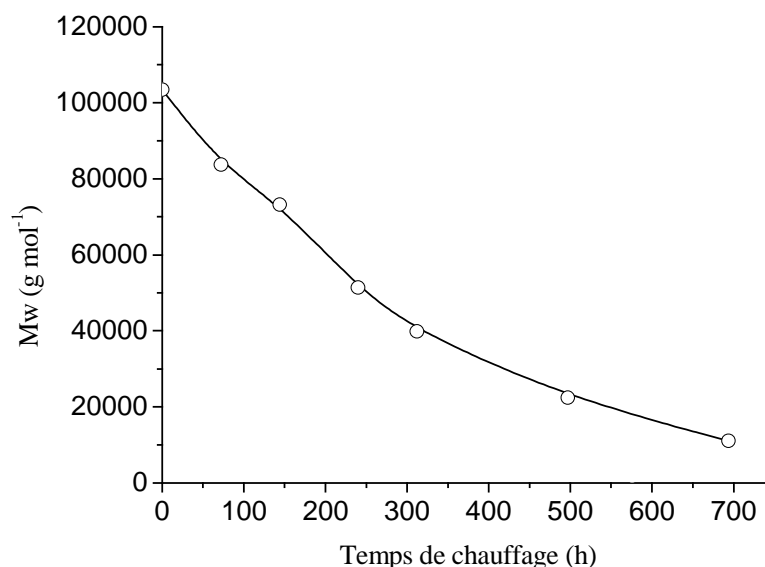


Figure 33 : Evolution des masses molaires moyennes de PEO en fonction du temps de chauffage, $[PEO] = 50 \text{ mg mL}^{-1}$, $pH = 3,1$.

4.1.3. Cinétiques de thermooxydation du PEO en solution aqueuse en fonction du pH de la solution

Pour comprendre le rôle du pH initial sur la vitesse d'accumulation des produits carbonylés, l'augmentation de l'absorbance à 1750 cm^{-1} (esters) sur les spectres IR a été tracée au cours de la thermooxydation pour les pH initiaux 3,1 et 2,3. Comme le montre la **figure 34**, la vitesse d'accumulation des esters est plus rapide quand le pH de départ est plus acide. Ce résultat montre que plus le pH est acide, plus l'oxydation thermique est rapide. Cette même conclusion avait été tirée pour les processus de photooxydation.

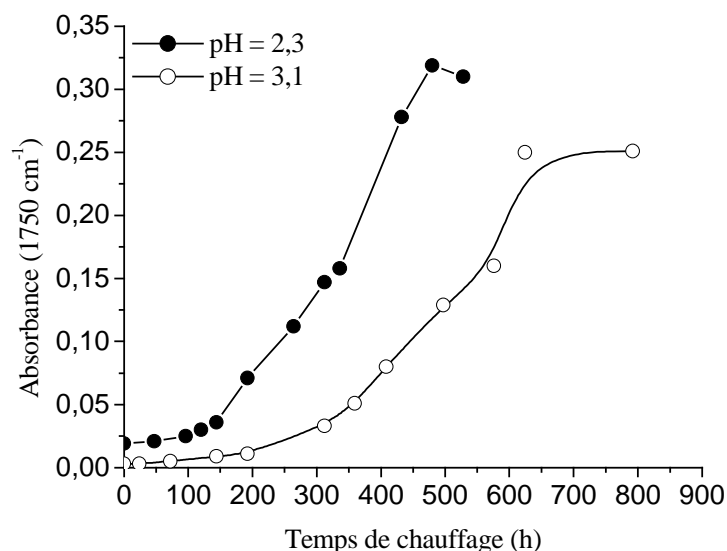


Figure 34 : Evolution de l'absorbance à 1750 cm^{-1} en fonction de la durée de chauffage à deux pH différents (3,1 et 2,3); $[\text{PEO}] = 50\text{ mg mL}^{-1}$.

4.2. Effet de la présence du Fe(III)

La thermooxydation de solutions aqueuses de PEO en présence de Fe(III) a également été suivie pour vérifier si le Fe(III) pouvait avoir un effet photoinducteur sur la dégradation du polymère. Les mêmes conditions de concentration en Fe(III) ($6 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$) et en PEO (50 mg mL^{-1}) que pour la photooxydation ont été choisies, le pH initial de la solution a été fixé à 3,1.

A- Analyse par IR

L'analyse par IR de la thermooxydation d'une solution aqueuse de PEO en présence de Fe(III) à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,1$ montre une évolution importante dans la zone des carbonyles (**figure 35**). Nous pouvons observer l'apparition des formiates à 1720 cm^{-1} et des esters à 1750 cm^{-1} en quantité équimolaire suivie après 410 h de la diminution des formiates et de l'apparition de l'épaulement à 1735 cm^{-1} . La similitude des photoproduits et de leur stoechiométrie observée en présence et en absence de Fe(III) montre que le mécanisme de thermooxydation est le même.

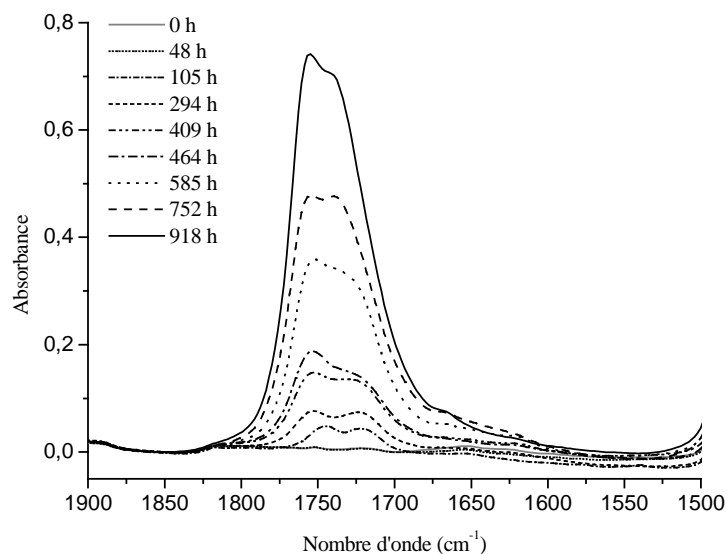


Figure 35 : Spectres IR de dépôts d'une solution aqueuse de PEO à $pH_{initial} = 3,1$ au cours de la thermooxydation, $[PEO] = 50 \text{ mg mL}^{-1}$, $[Fe(III)] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

B- Evolution du pH

L'évolution du pH de la solution au cours du chauffage a été comparée en absence et en présence de fer (**figure 36**). Le pH diminue de 3,1 à 1,9 après 918 h de vieillissement en présence de fer, la diminution du pH est plus importante qu'en absence de Fe(III). Ce résultat montre un effet potentiel du Fe(III) sur la thermooxydation du PEO en solution aqueuse à $pH_{initial} = 3,1$. En effet, la diminution du pH plus importante, peut être due à une libération d'acide formique par hydrolyse des formiates plus importante. En d'autres termes, en présence de fer, la vitesse de thermooxydation induisant entre autre la formation des formiates semble plus rapide.

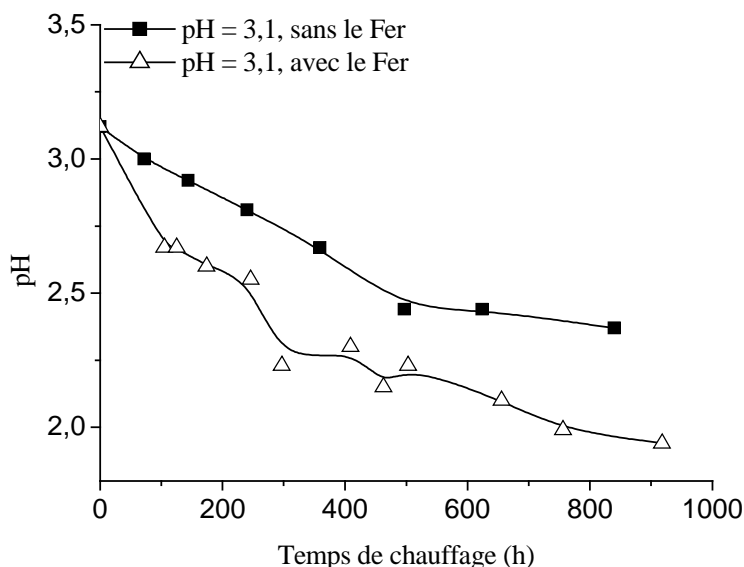


Figure 36 : Evolution du pH de deux solutions aqueuses en fonction de la durée du chauffage en absence et en présence de Fe(III), $[Fe(III)] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[PEO] = 50 \text{ mg mL}^{-1}$, $pH_{\text{initial}} = 3,1$.

Pour confirmer ce résultat, nous avons comparé la vitesse de formation des formiates et l'évolution des masses molaires moyennes au cours du vieillissement du PEO en solution aqueuse à pH= 3,1 en absence et en présence de Fe(III).

C- L'effet du Fe(III) sur la cinétique de thermooxydation

L'évolution de l'absorbance à 1720 cm^{-1} au cours de la thermooxydation du PEO en solution aqueuse à $pH_{\text{initial}} = 3,1$ montre que l'accumulation des formiates est plus rapide en présence de Fe(III) (**figure 37**). Il est donc possible qu'en présence de Fe(III), un mécanisme redox se produise entre les espèces de Fe(III) et le polymère avec production de macroradicaux (15). L'effet accélérateur de l'oxydation thermique du Fe(III) est lié probablement à un transfert d'électron du PEO au métal.

En présence de Fe(III), l'espèce active pour la réaction thermique est également le complexe monomère $Fe(OH)^{2+}$ (15).

Ce transfert d'électron peut être favorisé par la formation d'un complexe transitoire entre le PEO et le fer. Cette interaction est possible par l'approche d'une macromolécule dans

la sphère externe de coordination du cation ferrique et par la libération d'une molécule d'eau. Ces processus sont reliés à la vitesse d'échange des molécules d'eau. La constante de vitesse de cet échange est 100 fois plus élevée avec l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ qu'avec l'espèce Fe^{3+} (15).

Cependant, il faut noter que dans nos conditions expérimentales, la complexation entre les espèces de $\text{Fe}(\text{III})$ et le PEO n'a pas pu être détectée.

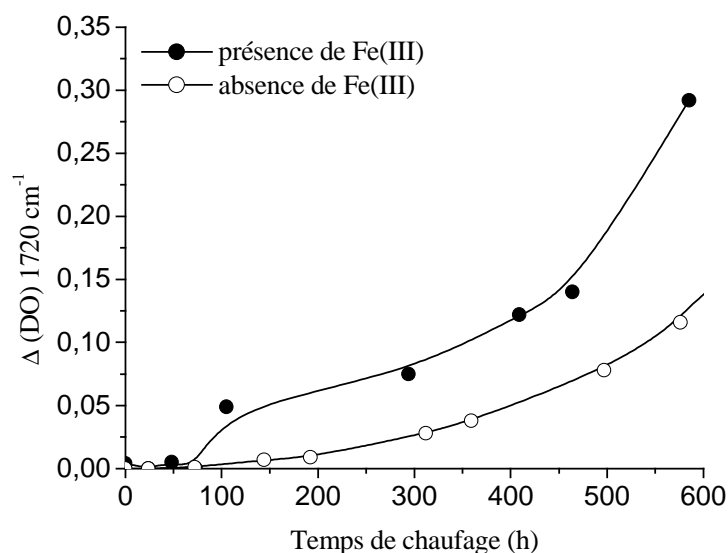


Figure 37 : Evolution de l'absorbance à 1720 cm^{-1} en fonction de la durée de chauffage en présence et en absence de $\text{Fe}(\text{III})$, $[\text{PEO}] = 50\text{ mg mL}^{-1}$, $[\text{Fe}(\text{III})] = 6 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,1$.

D- Analyse par SEC

Le nombre de coupures de chaînes du PEO au cours de la thermooxydation est plus important en présence de $\text{Fe}(\text{III})$ (figure 38). Ce résultat est en bon accord avec l'évolution de la variation de l'absorbance des produits carbonylés. La dégradation thermique du PEO en solution aqueuse est par conséquent plus rapide en présence de $\text{Fe}(\text{III})$.

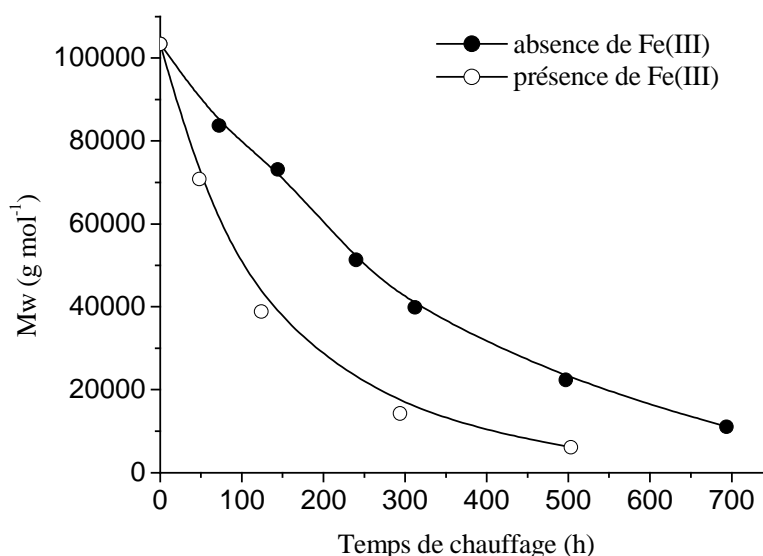


Figure 38 : Evolution des masses molaires moyennes au cours du chauffage de deux solutions aqueuses de PEO en absence et en présence de Fe(III) en fonction du temps de chauffage,

$$pH_{initial} = 3,1, [PEO] = 50 \text{ mg mL}^{-1}.$$

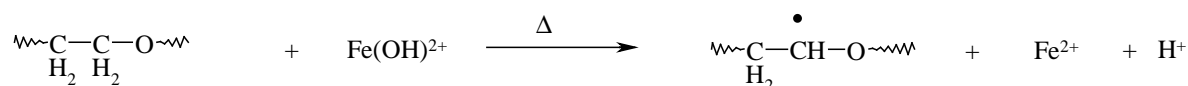
Mécanisme réactionnel :

Un mécanisme redox expliquant les deux possibilités par lesquelles peut se former le macroradical lors du chauffage à 50°C du PEO en solution aqueuse en présence de Fe(III) a été proposé :

1- la première voie suggère que la première étape de l'oxydation du PEO consiste à arracher un atome d'hydrogène (10, 11). Le radical H[•] et l'espèce Fe(OH)²⁺ réagissent alors via une réaction d'oxydoréduction qui empêcherait la recombinaison du macroradical et de l'atome d'hydrogène.

2- La deuxième voie suppose la formation transitoire d'un complexe PEO/Fe(OH)²⁺, dans lequel un électron passe du ligand sur le métal.

Les étapes de propagation et de terminaison sont les mêmes que celles qui sont décrites dans le mécanisme de photooxydation du PEO.



Le rôle du fer dans l'accélération de la dégradation du PEO en solution aqueuse par coupures de chaîne en thermooxydation à 50°C et en photooxydation est certain. L'espèce responsable de l'accélération de la dégradation du PEO est le monomère $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ dans les deux cas (photooxydation et thermooxydation). L'effet photoinducteur de l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ réside dans la production de radicaux $\cdot\text{OH}$ après avoir absorbé l'énergie des photons. Par contre, l'effet accélérateur de l'oxydation thermique en présence de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est lié probablement à un transfert d'électron du PEO.

4.3. Thermooxydation de solutions aqueuses de PEO : Conclusions

Les expériences de thermooxydation, à 50°C, de solutions aqueuses de PEO de pH initial 8,4 ou basique ne montrent pas d'évolution au cours du vieillissement quelque soit la concentration du PEO alors qu'à pH acide, l'apparition des formiates et des esters est observée. Le milieu acide favorise donc l'oxydation thermique du polymère. Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus dans le cas de la photooxydation du PEO dans l'eau à 20°C. On observe des différences de stoechiométrie avec des proportions différentes formiate/ester. En effet, sous l'effet du vieillissement thermique, les formiates et les esters sont formés en quantité équimolaire alors que la photooxydation génère 4 formiates pour un ester.

Il est important de noter que la présence du $\text{Fe}(\text{III})$ accélère la dégradation du PEO en solution aqueuse au cours du chauffage. Nous retrouvons ici les propriétés redox du fer souvent rencontrées dans le compartiment aquatique.

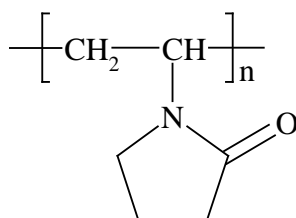
5. Références bibliographiques

- (1) <http://gfev.univ-tln.fr/ROH/ROHPhOH.htm>.
- (2) Kawaguchi, H., Inagaki, A. (1994) *Chemosphere* 28, 28.
- (3) Mazellier, P., Sarakaha, M., Bolte, M. (1999) *New Journal of Chemistry* 23, 133.
- (4) Mazellier, P., Bolte, M. (2001) *Chemosphere* 42, 361.
- (5) Mazellier, P., Jirkovsky, P., Bolte, M. (1997) *Pesticides* 49, 259 b.
- (6) Mestankova, H., Mailhot, G., Pilichowski, J. F., Krysa, J., Jirkovsky, J., Bolte, M. (2004) *Chemosphere* 57, 1307.
- (7) Poulain, L., Mailhot, G., Wong-Wah-Chung, P., Bolte, M. (2003) *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 159, 81.
- (8) Bortel, E., Kochanowski, A. (1980) *Makromolekulare Chemie* 1, 205.
- (9) Kaczmarek, H., Rabek, J.F. (1997) *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 247, PP. 111-130 (4428).
- (10) Morlat, S., Gardette, J. L. (2001) *Polymer* 42, 6071.
- (11) Morlat, S., Gardette, J. L. (2003) *Polymer* 44, 7891.
- (12) Lin-Vin, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G., Grasselli, J. G. (1991) *The Handbook of Infrared Raman Characteristic of Organic Molecules*. Academic Press, Inc.
- (13) Vijayalakshmi, S. P., Senapati, D., Madras G. (2005) *Polymer degradation and stability* 87 521.
- (14) Flynn, C. M. (1984) *Chemical Reviews* 84, 31.
- (15) Mazellier, P., Bolte, M. (1997) *Chemosphere* 35, 2181.

Chapitre III :
Etude des mécanismes de vieillissement
photochimique et thermique de la PVP à l'état solide
et en solution aqueuse

1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude d'un autre polymère hydrosoluble : la poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP).



L'étude du comportement photochimique de la PVP à grandes longueurs d'onde s'articule autour de 4 axes principaux :

- L'étude du mécanisme de phototransformation de la PVP à l'état solide,
- L'étude du mécanisme de phototransformation de la PVP en solution aqueuse en comparaison avec les résultats obtenus à l'état solide.
- L'influence de certains paramètres comme la concentration en PVP, la présence du Fe(III) et de l'oxygène.
- Expériences de thermooxydation, à 60°C, de solutions aqueuses de PVP pour comparer aux résultats obtenus en photooxydation.

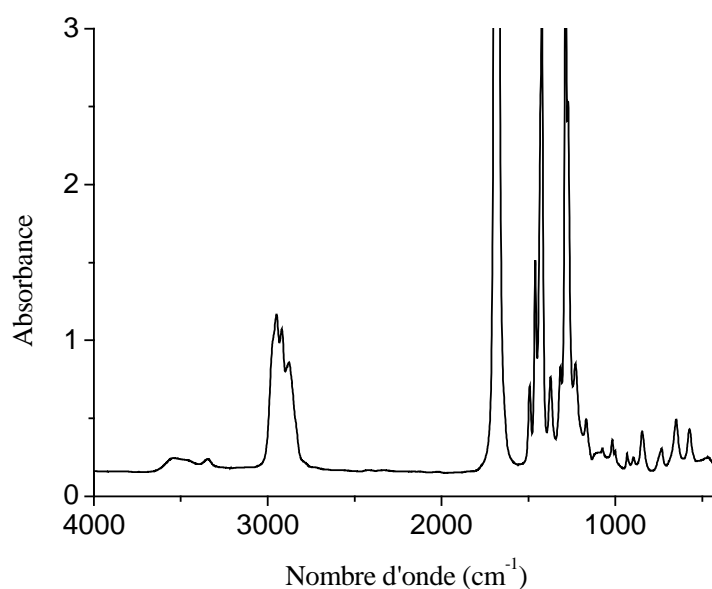
2. Caractérisation de la PVP

Avant d'aborder l'étude de la dégradation de la PVP, il est nécessaire de connaître les caractéristiques spectroscopiques (spectre IR, spectre UV-visible) et chromatographiques (M_w , IP) de la poly(N-vinylpyrrolidone)

2.1. Analyse par IR

Les spectres IR d'un film et d'un dépôt de PVP vierge sur ZnSe enregistrés en transmission entre 4000 et 400 cm^{-1} sont représentés sur la *figure 1*.

a)



b)

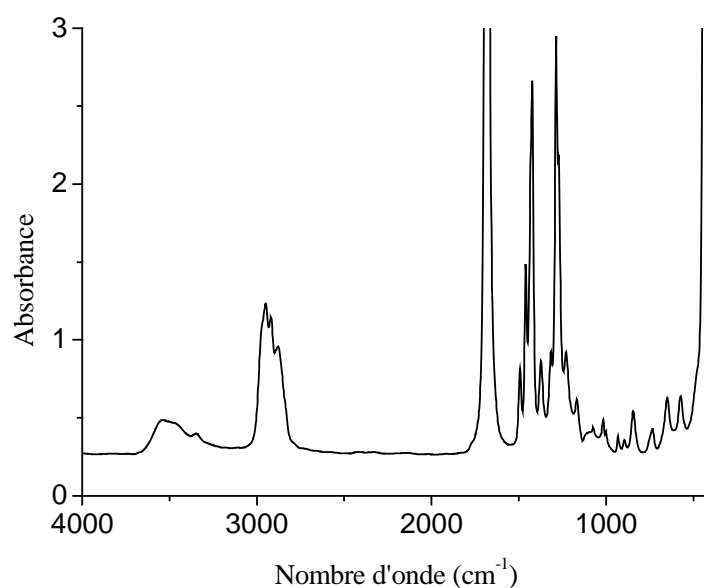


Figure 1 : Spectre IR a) d'un film PVP, b) d'un dépôt obtenu après évaporation d'une solution aqueuse de PVP sur une plaque ZnSe.

L'identification des bandes d'absorption du spectre IR (*tableau 1*) a été rendue possible grâce aux données de la littérature (1-3).

Le spectre de la PVP présente une forte bande d'absorption à 1680 cm^{-1} due au groupement C=O de la fonction amide. Cette bande est très large à cause des interactions entre différents groupes amides (liaisons hydrogènes) (1). La bande d'absorption IR à 1425 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation du groupement CH_2 , celle à 1290 cm^{-1} à la liaison C-N et celle à 3450 cm^{-1} à l'eau absorbée par le polymère qui est très hygroscopique.

Tableau 1 : Attribution des principales bandes d'absorptions de la PVP.

| Attribution | Nombre d'onde expérimental (cm ⁻¹) |
|---|--|
| Vibration de valence de la fonction OH | 3450 |
| Vibration de valence de la liaison C-H de CH ₂ | 2952 |
| Vibration de valence asymétrique de la liaison C-H de CH ₂ | 2923 |
| Vibration de valence symétrique de la liaison C-H de CH ₂ | 2883 |
| Vibration de valence de la fonction C=O | 1680 |
| Vibration de déformation de la liaison C-H de CH ₂ | 1494 |
| Vibration de déformation de la liaison C-H de CH ₂ | 1461 |
| Vibration de déformation de la liaison CH de CH ₂ C=O | 1424 |
| Vibration de déformation de la liaison C-H | 1374 |
| Vibration de déformation de la liaison C-N | 1290 |
| Vibration de valence de la liaison C-H de CH ₂ | 1229 |
| Vibration de valence de la liaison C-C du cycle | 1169, 1070, 1050 |
| Vibration de déformation du noyau pyrrolidone | 930 |
| Vibration de déformation du noyau pyrrolidone | 894 |
| Vibration de déformation du noyau pyrrolidone | 845 |
| Vibration de déformation du noyau pyrrolidone | 653 |

2.2. Analyse par UV-Visible

Les spectres UV-Visible de solutions aqueuses de PVP, de concentrations 62,5 mg mL⁻¹ et 12,5 mg mL⁻¹, et d'un film de PVP sont présentés *figure 2*.

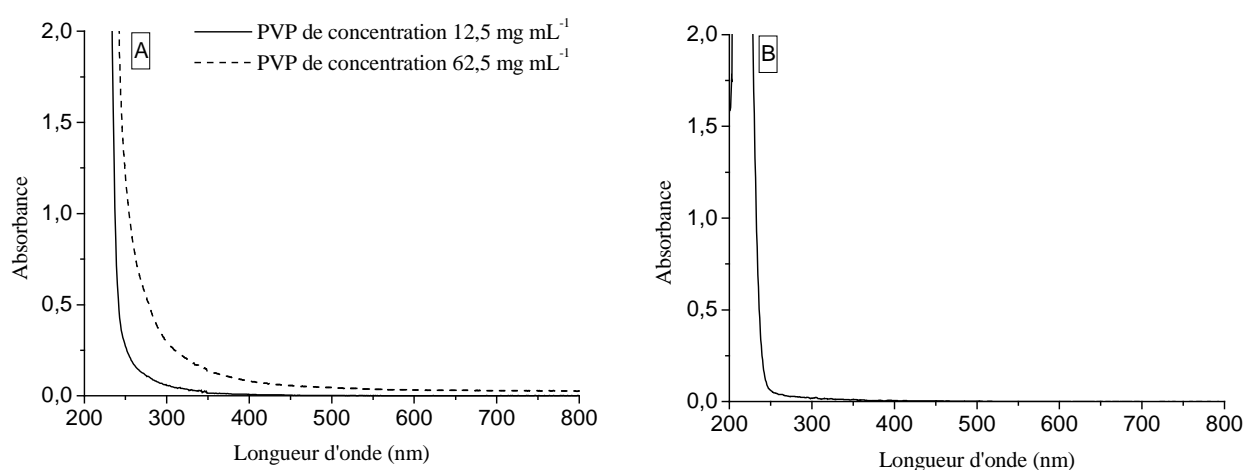


Figure 2 : Spectres UV-Visible a) de deux solutions aqueuses de PVP de concentrations 62,5 mg mL⁻¹ et 12,5 mg mL⁻¹, b) d'un film de PVP, $e = 20 \mu\text{m}$.

Les différents spectres UV-visible de la PVP à l'état solide et en solution aqueuse montrent que le polymère n'absorbe pas dans toute la région du visible et du proche UV. Toutefois, un phénomène de diffusion est observé dans les solutions aqueuses de PVP pour des concentrations en PVP relativement élevées ($62,5 \text{ mg mL}^{-1}$).

2.3. Analyse par SEC

a- Analyse viscosimétrique

La viscosité intrinsèque (η) est reliée à la masse molaire viscosimétrique d'après la loi de Mark Houwink : $[\eta] = K M^\alpha$ où K et α sont des constantes caractéristiques du couple polymère-solvant à une température donnée et M , la masse molaire moyenne du polymère. On peut donc lier l'évolution de la viscosité intrinsèque avec l'évolution des masses molaires. Les résultats de la littérature rapportés à $T = 25^\circ\text{C}$ donnent la valeur suivante (4) :

pour une $M_w = 360000 \text{ g mol}^{-1}$ de grade K-60, la viscosité est $[\eta] = 160 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

La valeur donnée par le fournisseur pour la PVP étudiée est de $161 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

b- Analyse SEC

Les caractéristiques de la PVP, obtenues par analyse SEC, sont les suivantes :

$$M_w = 452700 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_n = 71900 \text{ g mol}^{-1}$$

$$IP = M_w/M_n = 6,3$$

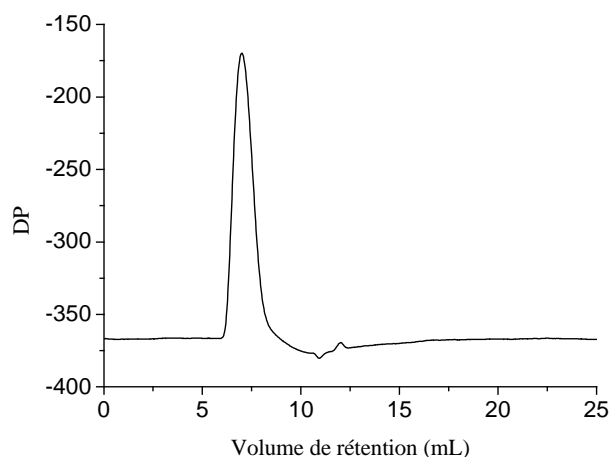


Figure 3 : Chromatogramme de la PVP en solution aqueuse (2 mg mL^{-1}).

3. Photooxydation de la PVP

3.1. Photooxydation de la PVP à l'état solide

L'étude de la photooxydation de la PVP à l'état solide a été réalisée sur :

- des films de PVP irradiés en SEPAP 12-24 à 60°C.
- des films de PVP irradiés en enceinte de photovieillissement des solutions, afin de reproduire les conditions d'irradiation des solutions aqueuses de PVP, c'est-à-dire $\lambda > 300$ nm, mais à 20°C en présence d'oxygène.
- les irradiations sont réalisées sur des films d'épaisseur 20 μm pour que l'oxydation ne soit pas limitée par la diffusion de l'oxygène. En effet, le tracé de l'absorbance IR du photoproduit à 1770 cm^{-1} pour des films d'épaisseurs différentes irradiés 80 heures a montré une relation linéaire pour $e \leq 20$ μm .

3.1.1. Photooxydation à 20°C

A- Analyse par IR

Sur l'évolution des spectres IR au cours de la photooxydation à 20°C (*figure 4*), on observe la formation de produits d'oxydation, qui se caractérisent par l'apparition entre 1100-700 cm^{-1} :

- de bandes d'absorption à 785, 985 et 1060 cm^{-1} ,
- d'un point isobestique dû à la diminution de la bande à 845 cm^{-1} et l'apparition d'un épaulement à 820 cm^{-1} ,
- d'un point isobestique dû à la diminution de la bande à 930 cm^{-1} et l'apparition d'un épaulement à 910 cm^{-1} .

Dans la zone des carbonyles, entre 1900-1500 cm^{-1} , une bande d'absorption à 1770 cm^{-1} est observée, un épaulement vers 1735 cm^{-1} ainsi qu'une bande large vers 1540 cm^{-1} . De plus, on remarque un élargissement de la bande d'absorption à 1680 cm^{-1} de la fonction amide.

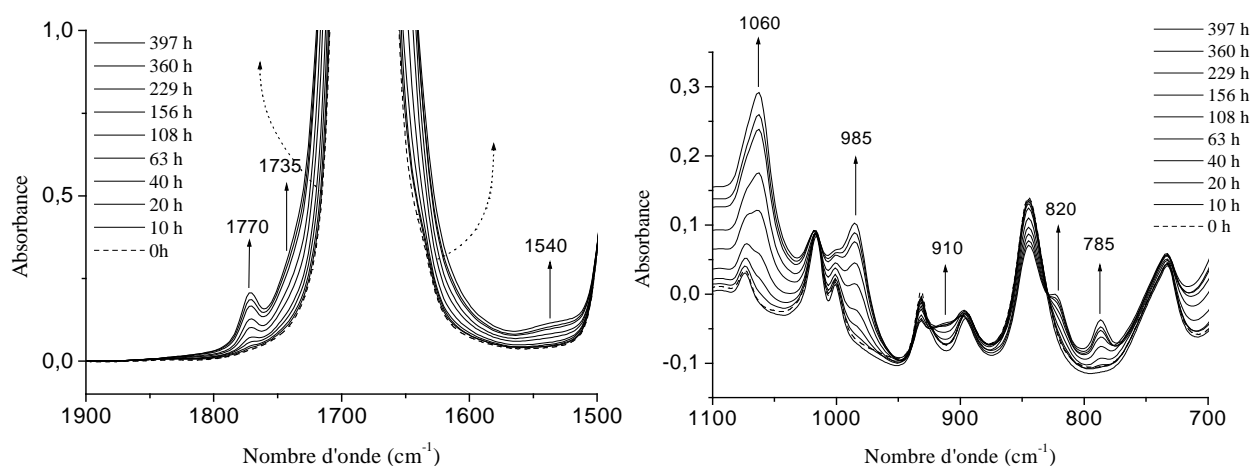


Figure 4 : Spectres IR d'un film PVP au cours de la photooxydation, $e = 20 \mu\text{m}$.

B- Analyse par UV-visible

L'évolution des spectres UV-Visible (**figure 5**) au cours de la photooxydation montre un déplacement du spectre vers les grandes longueurs d'onde avec une augmentation de l'absorbance entre 250 et 300 nm.

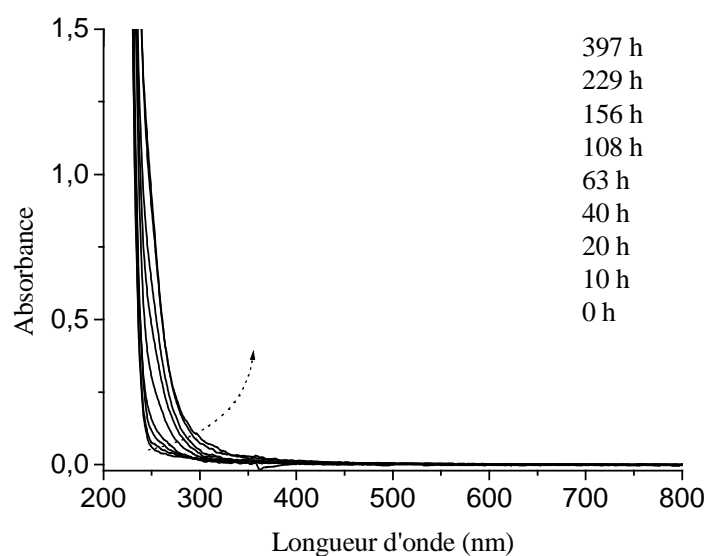


Figure 5 : Spectres UV-visible d'un film de PVP au cours de l'irradiation à 20°C , $e = 20 \mu\text{m}$.

3.1.2. Photooxydation à 60°C

La photooxydation de la PVP à l'état solide a également été réalisée à 60°C dans une SEPAP 12-24.

Les spectres IR ont montré l'apparition des mêmes bandes d'absorption avec les mêmes stoechiométries que lors de la photooxydation à 20°C. De même, les spectres UV-visible montrent la même évolution que lors de la photooxydation à 20°C.

3.1.3. Cinétiques de photooxydation à l'état solide

La comparaison des cinétiques de photooxydation de la PVP à l'état solide à 20°C (*figure 6*) et 60°C montre une dégradation plus rapide à 60°C (*figure 7*). La dégradation de la PVP en SEPAP 12-24 (60°C) est plus rapide. L'accélération de l'oxydation du polymère est due d'une part à la température plus élevée (60°C) et d'autre part à un flux incident plus important (4 lampes d'irradiation dans la SEPAP 12-24 contre une lampe dans l'enceinte de photovieillissement).

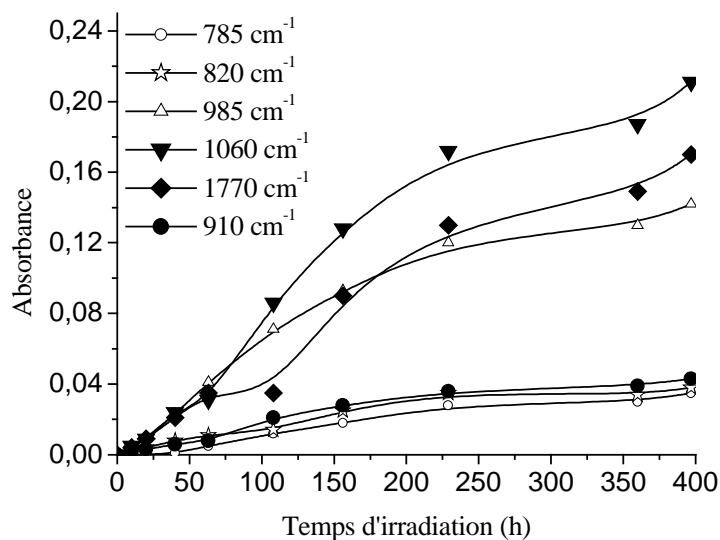


Figure 6 : Cinétiques de photooxydation à 20°C d'un film de PVP ($e = 20 \mu\text{m}$).

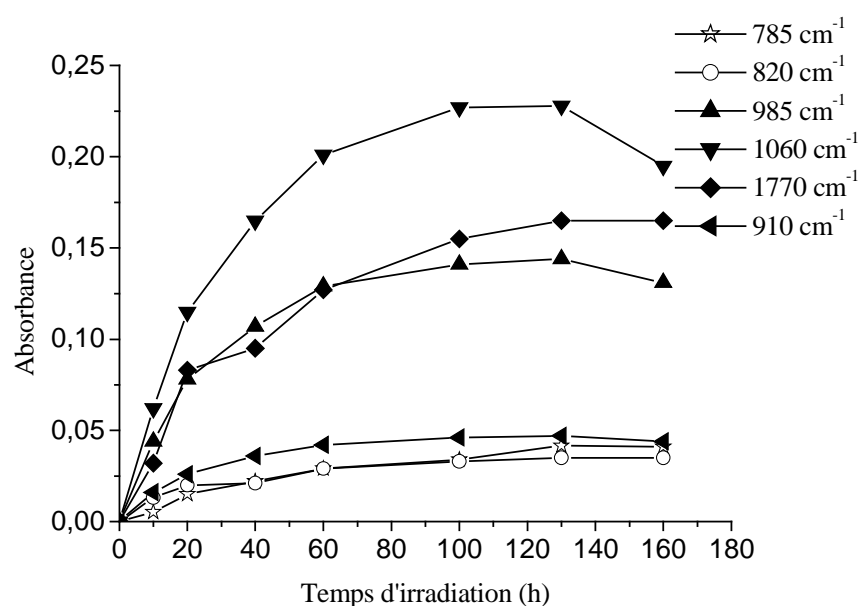


Figure 7 : Cinétiques de photooxydation à 60°C d'un même film de PVP ($e = 20 \mu\text{m}$).

3.1.4. Test de solubilité

Des tests de solubilité dans l'eau de films de PVP photooxydés ont montré une diminution de la solubilité qui a été caractérisée par la mesure du taux de fraction insoluble de la PVP au cours de l'irradiation (**figure 8**). Après seulement 40 h d'irradiation, 70% de la PVP est devenu insoluble.

Ce résultat montre que la PVP a subi des modifications chimiques importantes au cours de la photooxydation entraînant une insolubilité dans l'eau.

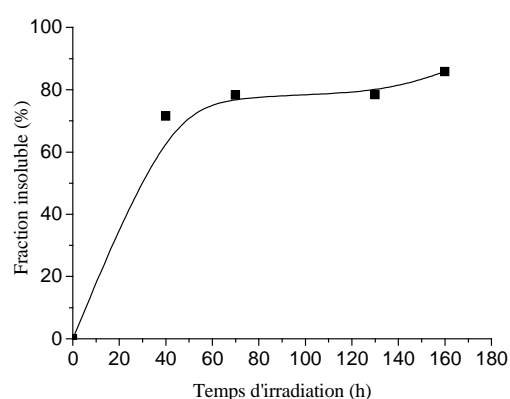


Figure 8 : Evolution du taux de fraction insoluble d'un film de PVP ($e = 20 \mu\text{m}$) en fonction du temps d'irradiation.

3.2. Photooxydation de la PVP en solution aqueuse

A- Analyse par IR

Les modifications chimiques de la PVP en solution aqueuse observées au cours des irradiations à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300$ nm) en présence d'oxygène et à 20°C ([PVP] = 12,5 mg mL⁻¹, pH = 4,2) sont caractérisées par analyse IR des dépôts obtenus sur plaque ZnSe (**figure 9**).

L'évolution générale des spectres IR de la PVP irradiée en solution aqueuse est comparable à celle observée lors de la photooxydation de la PVP à l'état solide.

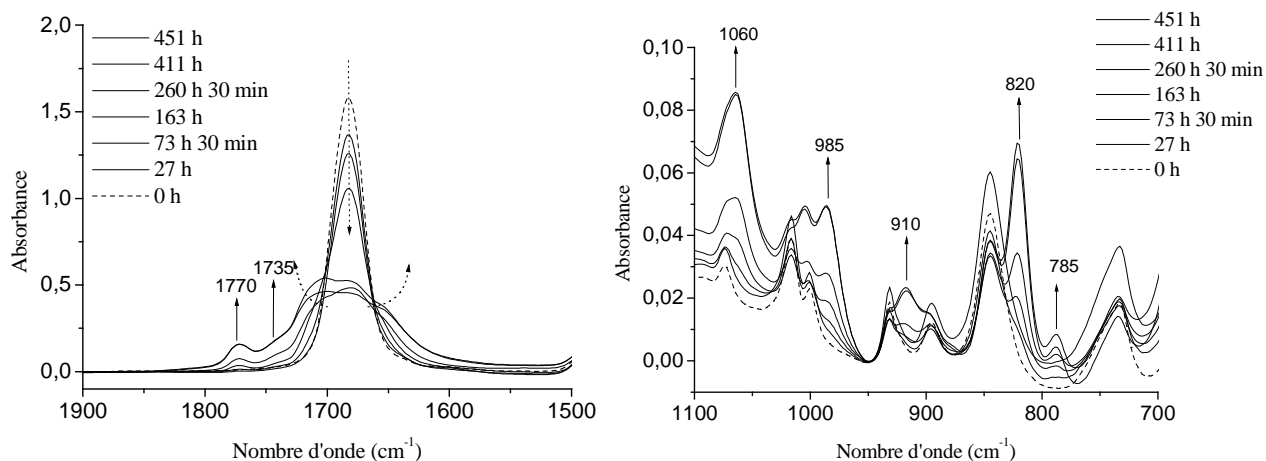


Figure 9 : Spectres IR de dépôts d'une solution aqueuse de PVP de concentration 12,5 mg mL⁻¹ à pH = 4,2 au cours de la photooxydation.

En revanche, le **tableau 2**, qui regroupe des rapports d'absorbance de bandes IR calculés avec la bande d'absorption à 1770 cm⁻¹ considérée comme la bande de référence pour des temps d'irradiation avancés (≈ 250 h), montre des différences importantes de stoechiométries entre le solide et la solution aqueuse. L'intensité des bandes d'absorption à 1060 cm⁻¹, 985 cm⁻¹ et 785 cm⁻¹ de la photooxydation à l'état solide est environ 4 à 5 fois plus importante que lors de la photooxydation en solution aqueuse pour des durées d'irradiation équivalentes.

Tableau 2 : Rapports d'absorbances de bandes IR d'un film et d'une solution aqueuse de PVP pour des temps d'irradiation équivalents :

| Bande d'absorption (cm ⁻¹) | Rapports des bandes Solution aqueuse de PVP [PVP] = 12,5mg mL ⁻¹ t irradiation = 260 h | Rapports de bandes Film de PVP t irradiation = 229h |
|---|--|---|
| 785 | 0,04 | 0,2 |
| 820 | 0,35 | 0,25 |
| 910 | 0,1 | 0,3 |
| 985 | 0,25 | 0,9 |
| 1062 | 0,3 | 1,5 |
| 1770 | 1 | 1 |

B- Evolution du pH de la solution aqueuse

L'évolution du pH de la solution aqueuse de PVP a été suivie au cours de la photooxydation (*figure 10*). La photooxydation d'une solution aqueuse de PVP conduit à une diminution du pH de 4,2 à 3,3 après 200 h d'irradiation. L'acidification de la solution peut s'expliquer par l'accumulation d'acides carboxyliques.

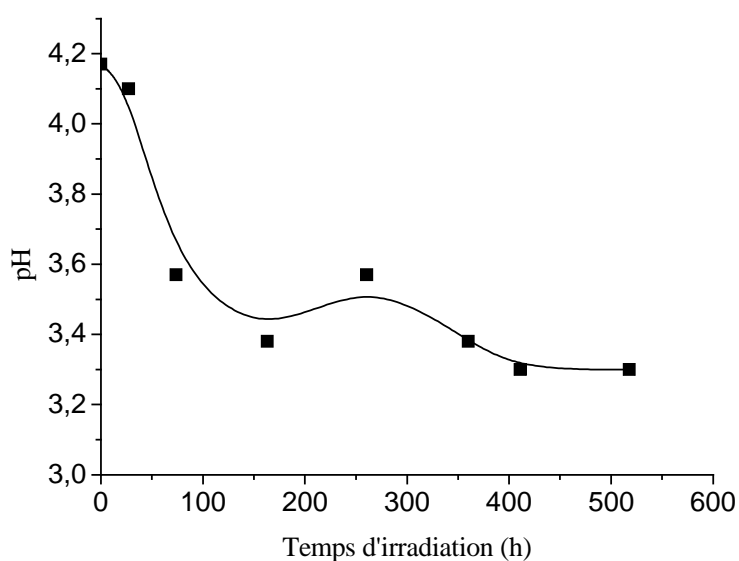


Figure 10 : Evolution du pH de la solution aqueuse de PVP au cours de la photooxydation.

C- Analyse par UV-visible

La **figure 11** présente l'évolution des spectres UV-visible au cours de l'irradiation de la PVP en solution aqueuse. On observe une augmentation de la densité optique entre 200 et 300 nm pouvant correspondre à la formation de structures conjuguées comme lors de la photooxydation à l'état solide. Par contre, on note l'apparition d'une bande d'absorption avec un maximum à 412 nm.

Une hypothèse avancée pour expliquer la nature de la bande d'absorption centrée sur 412 nm serait la formation d'un complexe à transfert de charge dans lequel les insaturations créées photochimiquement joueraient le rôle d'accepteur et le doublet libre de l'azote du noyau pyrrolidone celui de donneur. Une bande d'absorption à 412 nm a déjà été observée sur le spectre UV-visible de la PVP mélangée à du fullerène contenant des insaturations (5). L'apparition de cette bande d'absorption a été attribuée à la formation d'un complexe à transfert de charge entre les insaturations et le doublet libre de l'azote (5).

La comparaison de l'évolution du spectre UV-visible du film (**figure 5**) et de la solution aqueuse (**figure 11**) de la PVP au cours de la photooxydation montre des photoproduits différents.

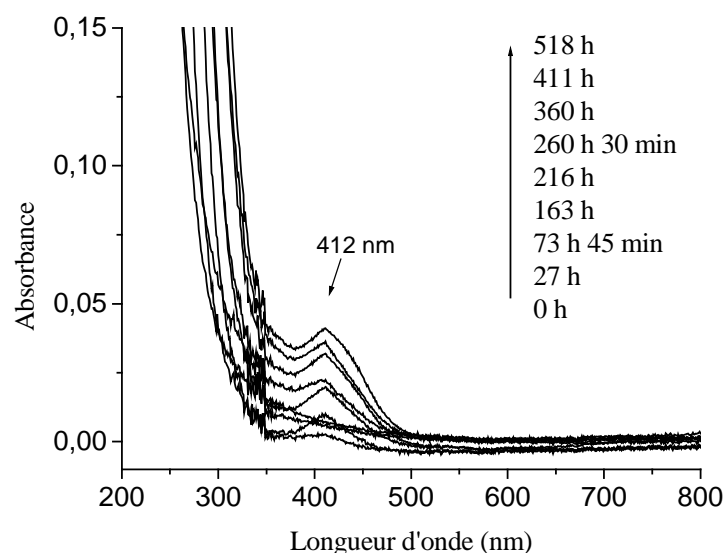


Figure 11 : Spectres UV-visible d'une solution aqueuse de PVP de concentration $12,5 \text{ mg mL}^{-1}$ au cours de la photooxydation.

D- Cinétiques de photooxydation de la PVP en solution aqueuse

Les cinétiques de formation des photoproduits obtenues à partir des dépôts de solution aqueuse de PVP (*figure 12*) ont été comparées à celles obtenues pour un film PVP (*figure 6*) pour des irradiation à 20°C. Les vitesses initiales des courbes cinétiques sont différentes pour les films solides et les dépôts de solution aqueuse de PVP. Lors de la photooxydation en solution aqueuse (*figure 12*), on observe une période d'induction de l'ordre de 50 h puis une augmentation linéaire et rapide de la vitesse d'oxydation du polymère pour chaque bande.

A partir de 400 h, on observe un palier horizontal qui indique qu'on a atteint la concentration maximale en produit d'oxydation.

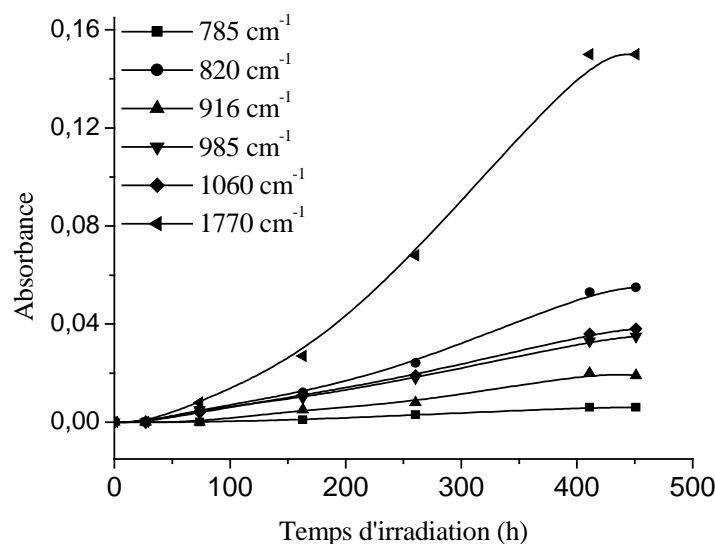


Figure 12: *Cinétiques de photooxydation d'une solution aqueuse de PVP.*

Une étude comparative des absorbances mesurées pour les différentes bandes d'absorption entre les films et les solutions (*tableau 3*), permet d'établir des corrélations entre 1770 cm⁻¹ et 820 cm⁻¹ d'une part, et 1060 cm⁻¹, 985 cm⁻¹ et 785 cm⁻¹ d'autre part. Des travaux antérieurs réalisés au laboratoire sur la photooxydation de la PVP à l'état solide et en solution aqueuse ont aboutit à la même conclusion (6).

Tableau 3 : Comparaison de la photooxydation de films et de solutions aqueuses de PVP à 20°C.

| | A l'état solide | | En solution aqueuse (12,5 mg mL ⁻¹) | |
|--------------------------------------|--------------------|----------------------------|--|----------------------------|
| Nombre d'onde (cm ⁻¹) | Densité optique | Temps d'irradiation (h) | Densité optique | Temps d'irradiation (h) |
| 820 | 0,008 | 40 | 0,012 | 163 |
| 1770 | 0,021 | 40 | 0,027 | 163 |
| 785 | 0,005 | 63 | 0,006 | 451 |
| 985 | 0,041 | 63 | 0,035 | 451 |
| 1060 | 0,031 | 63 | 0,038 | 451 |

D'après le **tableau 3**, le ou les photoproduits correspondant aux bandes d'absorption à 785, 820, 985, 1060 et 1770 cm⁻¹, se forme plus rapidement en film qu'en solution. La comparaison des cinétiques de formation ainsi que des stoechiométries des photoproduits a permis de mettre en évidence des différences de réactivité selon le milieu (film ou solution aqueuse).

E- Analyse par SEC

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique de la photooxydation d'une solution aqueuse de PVP de concentration 12,5 mg mL⁻¹ montrent que le polymère conserve une distribution monomodale avec une diminution des masses molaires moyennes. Les modèles théoriques de la dégradation ont été étudiés par **Emsley et al (7)**. Ces derniers soulignent que Ip (indice de polydispersité) change différemment durant l'irradiation, suivant le type du processus de coupures de chaînes (aléatoire ou systématique). IP ne change pas si le mécanisme est aléatoire, en revanche, IP diminue si les coupures près du centre de la molécule sont favorisées, ce qui est le cas pour la PVP en solution aqueuse. **Viebkke et al (8)** ont montré que les coupures préférentielles des longues chaînes conduisent au déplacement du pic vers les faibles masses molaires, ce qui est le cas pour la PVP étudiée. En effet, les analyses par SEC réalisées au cours de l'irradiation d'une solution aqueuse de PVP (**figure 13**) ont montré qu'après seulement 27 h d'irradiation, la masse molaire moyenne a diminué de 81%. De même, la **figure 14** sur laquelle est représentée l'évolution de la viscosité intrinsèque (IV) en fonction du temps d'irradiation de la solution aqueuse de PVP montre une chute spectaculaire de la viscosité de la solution. De plus, l'indice de polydispersité diminue également de 6,3 à 3,7 après 260 h d'irradiation (**tableau 4**).

En résumé, les différentes analyses réalisées par SEC (M_w , IV, IP) sur la solution aqueuse de PVP au cours du photovieillissement montrent que le phénomène de photooxydation conduit à une diminution des masses molaires moyennes, de la viscosité de la solution aqueuse et de l'indice de polydispersité, ce qui traduit de nombreuses coupures de chaînes.

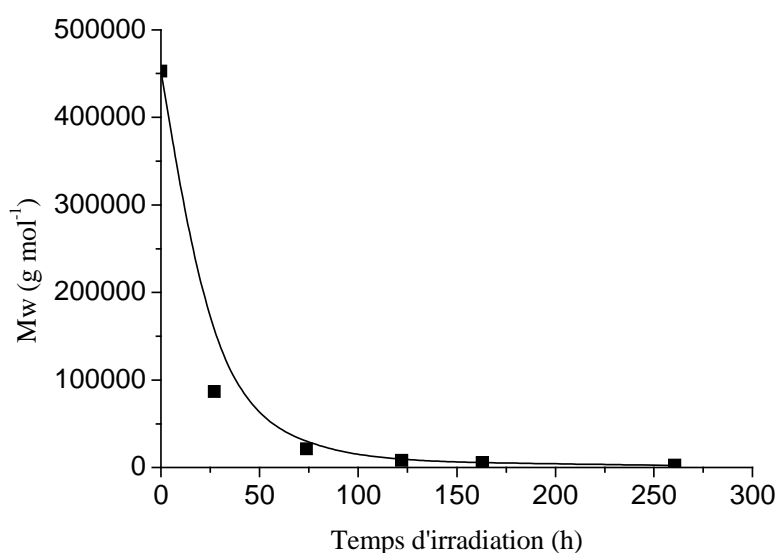


Figure 13 : Evolution des masses molaires moyennes au cours de la photooxydation d'une solution aqueuse de PVP de concentration $12,5 \text{ mg mL}^{-1}$.

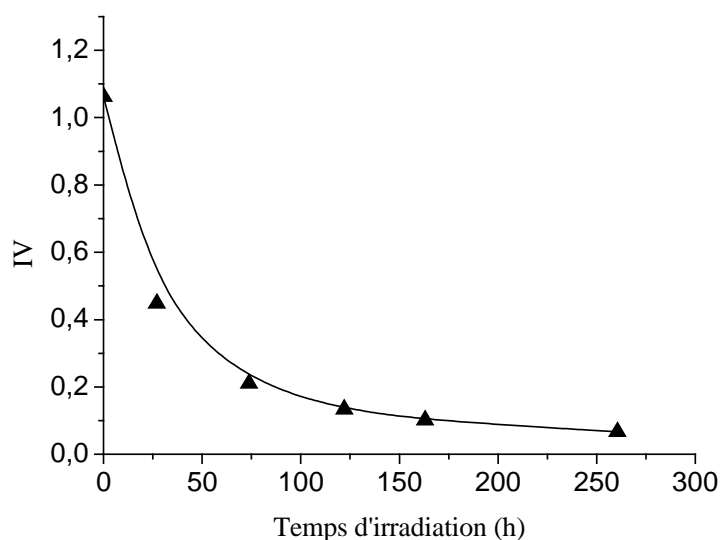


Figure 14 : Evolution de la viscosité intrinsèque d'une solution aqueuse de PVP ($12,5 \text{ mg mL}^{-1}$) au cours de la photooxydation.

Tableau 4 : Evolution de l'indice de polydispersité au cours de la photooxydation d'une solution aqueuse de PVP (12,5 mg mL⁻¹).

| Temps d'irradiation (h) | IP |
|-------------------------|------------|
| 0 | 6,3 |
| 27 | 6,1 |
| 74 | 6,1 |
| 122 | 4,5 |
| 163 | 5 |
| 260 | 3,7 |

3.3. Identification des photoproduits d'oxydation de la PVP

3.3.1. Traitements de dérivation chimique

a- Traitements SF₄

Le traitement SF₄ a été réalisé sur des films et des dépôts de PVP avant et après irradiation. Les films et dépôts non irradiés sont des échantillons témoins pour vérifier que le traitement SF₄ ne réagit qu'avec les photoproduits. Après 5 min d'exposition à ce réactif gazeux, les spectres IR des deux échantillons témoins montrent une réaction de la PVP avec SF₄, avec des modifications dans la zone des carbonyles, ce qui ne permet pas d'utiliser ce traitement pour identifier des acides carboxyliques.

b- Traitements NH₃

Le traitement NH₃, comme le traitement SF₄, a été réalisé sur des échantillons témoins et sur des échantillons irradiés. Le traitement NH₃ n'a pas d'influence sur la PVP vierge (dépôt ou film). En revanche, après 2 h de traitement NH₃ d'un dépôt de solution aqueuse irradiée 451 h, le spectre IR (**figure 15**) montre l'apparition d'une bande d'absorption à 1575 cm⁻¹. Cette bande d'absorption peut correspondre à des sels d'ammonium provenant de la réaction d'acides carboxyliques avec NH₃.

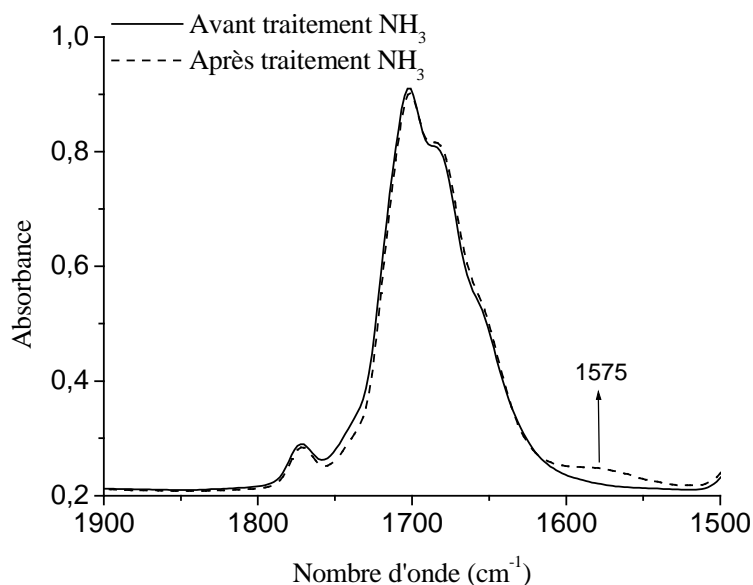


Figure 15 : *Traitement NH₃ (2h) d'un dépôt obtenu sur une plaque CaF₂ après irradiation d'une solution aqueuse de PVP irradiée pendant 451 h.*

c- Traitement ICl

Le traitement ICl a été réalisé afin de mettre en évidence la présence de doubles liaisons. Ce traitement a d'abord été réalisé sur un échantillon témoin, c'est-à-dire un film de PVP non irradié. Après seulement 2 min d'exposition aux vapeurs d'ICl, le spectre IR de l'échantillon témoin (**figure 16**) montre que ICl réagit avec le polymère. En effet une bande intense apparaît dans la zone des carbonyles vers 1600 cm⁻¹ due probablement à une réaction du noyau pyrrolidone.

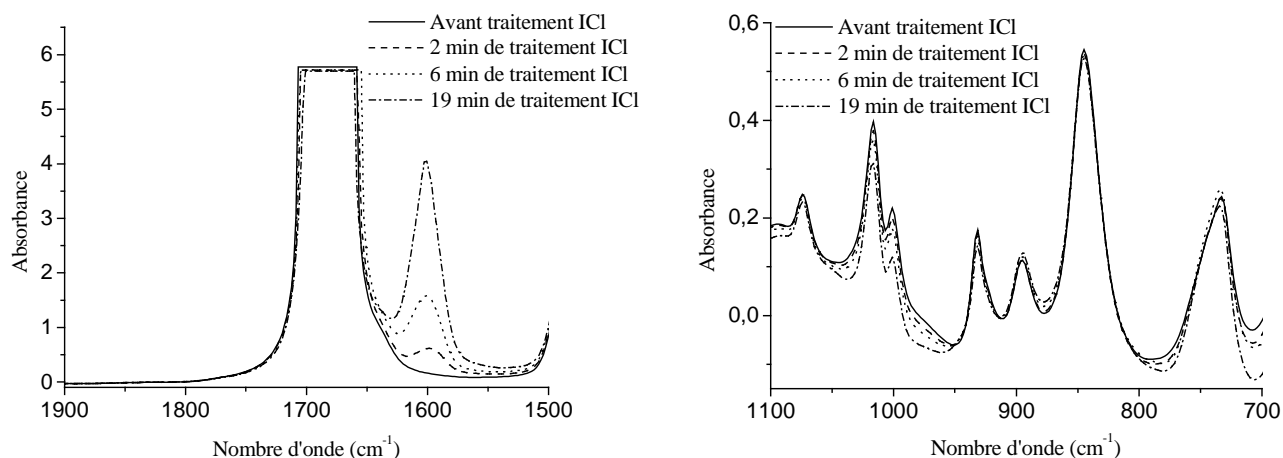


Figure16 : *Traitement ICl sur un film de PVP vierge.*

Toutefois, dans la zone $1100\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ du spectre IR, les modifications mineurs observées pour la PVP vierge nous ont permis d'exploiter cette zone après traitement d'un film de PVP photooxydé.

L'analyse du spectre IR d'un film de PVP photooxydé 100 h, puis traité par ICl permet de mettre en évidence la diminution des bandes d'absorption à 1060 et 985 (**figure 17**). De nouvelles bandes correspondant à des produits de dérivations n'ont pas été mises en évidence. Cependant, le traitement ICl montre une réaction des photoproduits correspondants aux bandes d'absorptions à 985 et 1060 cm^{-1} , qui pourraient correspondre à des insaturations.

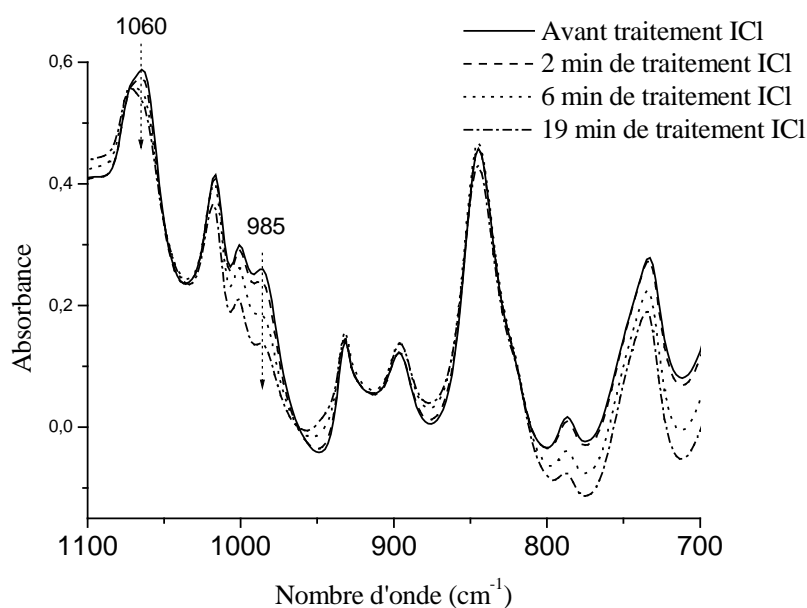


Figure 17 : *Traitement ICl d'un film de PVP photooxydé 100 h.*

Ces résultats sont en faveur de la formation d'insaturations au cours de la photooxydation de la PVP à l'état solide ou en solution aqueuse.

d- Test du succinimide

Des études précédentes menées au LPMM sur la photooxydation à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300$ nm) de polyamide (9) ont montré la formation d'imides parmi les photoproduits d'oxydation. Ces imides présentent des bandes d'absorption IR à 1735 cm⁻¹ et 1690 cm⁻¹. Par analogie, la PVP présente une fonction amide tertiaire (lactame), la formation d'imide par oxydation est une hypothèse. D'après les tables IR (10, 11), la bande d'absorption à 1770 cm⁻¹ pourrait correspondre à un imide cyclique. Dans le cas de la PVP, il s'agirait d'un succinimide résultant de l'oxydation du cycle pyrrolidone.

Pour vérifier cette hypothèse, du succinimide a été ajouté à une solution aqueuse de PVP (de concentration 62,5 mg mL⁻¹) et le dépôt de cette solution a été analysé par IR après évaporation de l'eau. Le spectre IR de ce dépôt a été comparé à celui de la PVP seule (figure 18a).

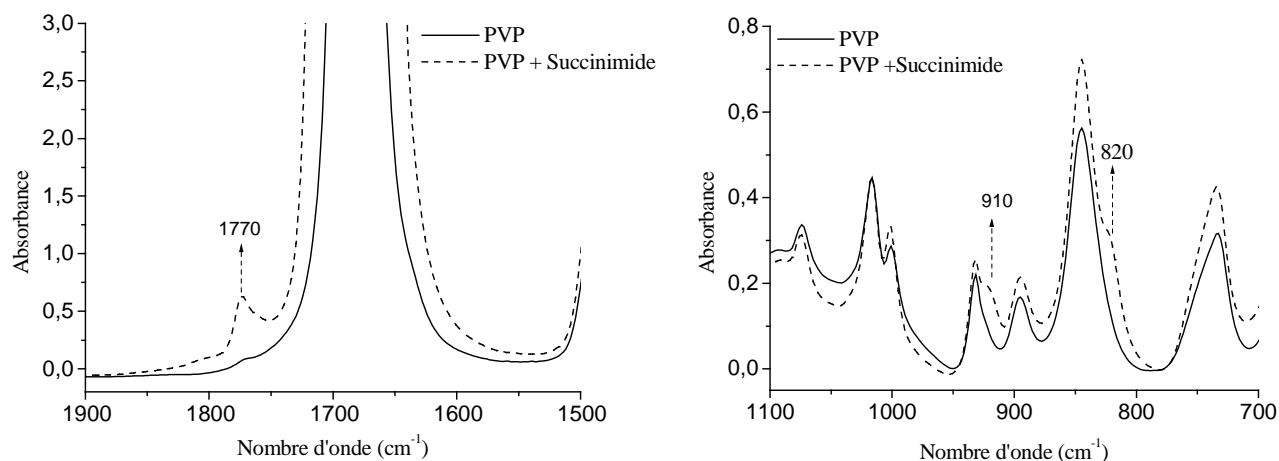


Figure 18a : Spectres IR de dépôts de (PVP + succinimide) et de PVP seule.

Entre 700 et 1100 cm^{-1} , deux bandes d'absorption supplémentaires apparaissent en présence du succinimide. Il s'agit des bandes d'absorption à 820 et 910 cm^{-1} (*figure 18a*). Toutefois, la bande à 910 cm^{-1} n'est pas caractéristique du spectre IR du succinimide pur (*figure 18b*), elle n'est observée que lorsque la PVP est mélangée au succinimide.

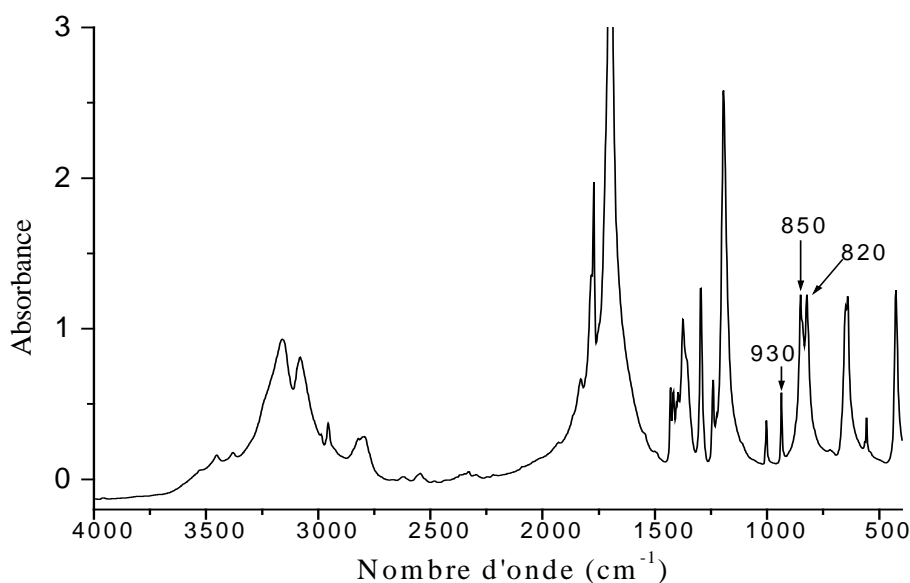


Figure 18b : Spectre IR du succinimide.

Entre 1500 et 1900 cm^{-1} (*figure 18a*), on observe bien l'apparition de la bande d'absorption à 1770 cm^{-1} en présence de succinimide.

La bande d'absorption IR à 845 cm^{-1} de la PVP vierge est caractéristique du noyau pyrrolidone substitué de la PVP. Le point isobestique correspondant à la diminution de cette bande à 845 cm^{-1} (bande de déformation du noyau pyrrolidone) et à l'apparition de l'épaule à 820 cm^{-1} montre qu'il y a eu modification chimique du cycle pyrrolidone au cours de la photooxydation. De plus, nous avons montré précédemment (*tableau 3*) que les deux bandes d'absorption à 1770 et 820 cm^{-1} étaient corrélées.

L'ensemble de ces observations permettent d'attribuer les bandes d'absorption à 820 et 1770 cm^{-1} à un même photoproduit : un succinimide obtenu par oxydation du cycle pyrrolidone (*schéma 1*).

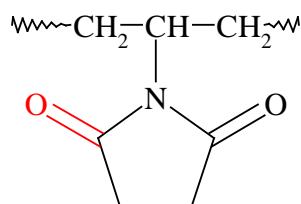


Schéma 1 : Structure du succinimide formé par oxydation de la PVP.

e- Discussion

Nous allons dans ce paragraphe énumérer les différentes possibilités de formation des doubles liaisons en se basant sur les données obtenus en IR, en UV-visible et après traitements chimiques. Le mécanisme général sera décrit ultérieurement.

Les spectres IR de PVP en solution aqueuse et à l'état solide de PVP au cours de la photooxydation révèlent la formation de bandes d'absorption à : 785, 985 et 1060 cm^{-1} .

D'après les résultats du *tableau 3*, ces bandes d'absorptions sont corrélées, elles pourraient correspondre à un même photoproduit. De plus, d'après le traitement ICl, des insaturations sont suspectées.

Plusieurs types d'insaturations peuvent être envisagés : vinyles, vinylènes et des structures conjuguées.

- insaturations de type vinyle : la formation de la structure suivante : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ est possible et les bandes d'absorption observées à 910, 985 et 1060 cm^{-1} peuvent être attribuées à des vinyles (11).
- D'après la structure chimique de la PVP, la formation de la N-vinylpyrrolidone (*schéma 2*) est possible. De plus, le spectre IR de la N-vinylpyrrolidone présente une bande à 985 cm^{-1} (déformation hors du plan (trans) de $=\text{CH}$).

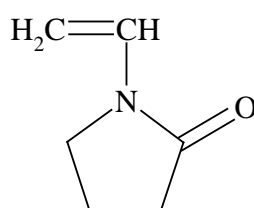


Schéma 2 : Structure chimique de la N-vinylpyrrolidone.

Pour vérifier cette hypothèse, de N-vinylpyrrolidone a été ajoutée dans une solution aqueuse de PVP (de concentration $62,5\text{ mg mL}^{-1}$) et le dépôt de cette solution a été analysé par IR après évaporation de l'eau (*figure 19*).

Entre 700 et 1100 cm^{-1} , en présence de la N-vinylpyrrolidone, la bande d'absorption à 985 cm^{-1} apparaît ainsi qu'une autre bande moins intense centrée sur 1040 cm^{-1} correspondant à la vibration dans le plan $\text{CH}_2=$. Lors de la photooxydation de la PVP, cette bande n'est pas observée sur les spectres IR mais elle peut être convoluée avec la bande à 1060 cm^{-1} .

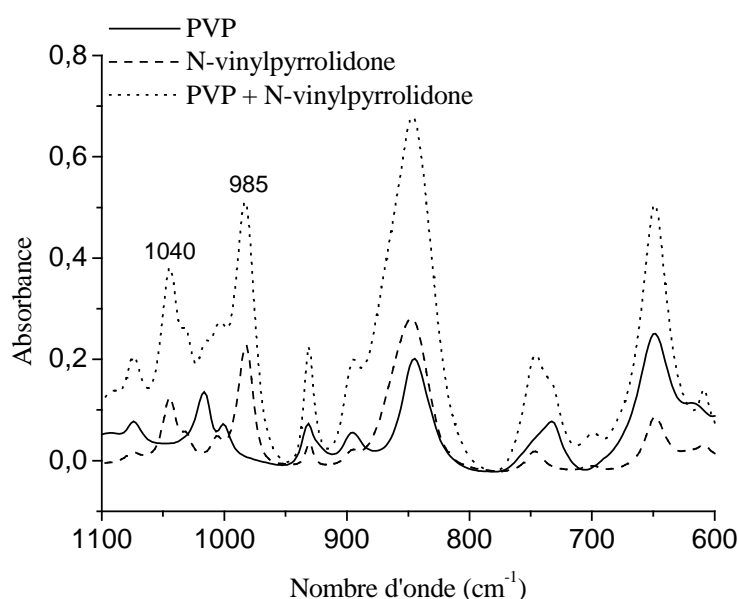


Figure 19 : Spectres IR de dépôts de PVP, de PVP mélangée à de la N-vinylpyrrolidone et de N-vinylpyrrolidone.

- insaturations de type vinyliques : $\text{HR-C}=\text{C-R}_2$. La bande d'absorption observée vers 785 cm^{-1} pourrait correspondre à ce type d'insaturations.

L'évolution des spectres UV-visible au cours de la photooxydation de la PVP en solution aqueuse et en film montre un décalage du spectre vers les grandes longueurs d'onde. Cet effet peut être attribué à la formation de structures conjuguées telles que des diènes ou triènes.

f- Détection de la 2-pyrrolidone

Parmi les voies possibles du mécanisme de photooxydation de la PVP, certaines impliquent la libération de la 2-pyrrolidone (*schéma 3*).

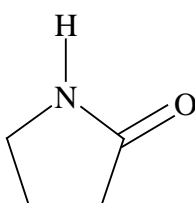


Schéma 3 : Structure chimique de la 2-pyrrolidone.

Trois techniques d'analyse ont été utilisées : analyse IR, chromatographies liquide haute pression (HPLC) et phase vapeur (CPV), pour détecter la présence éventuelle de la 2-pyrrolidone dans le film de PVP photooxydé ou la solution aqueuse de PVP irradiée.

Ces trois techniques utilisées ne nous ont pas permis de mettre en évidence la présence de la 2-pyrrolidone au cours du processus de photooxydation de la PVP.

3.4. Effet de la concentration en PVP

Un effet de concentration a été étudié sur la photooxydation de la PVP dans l'eau.

A- Analyse par IR

Les spectres IR de dépôts obtenus à partir d'une solution aqueuse de PVP de concentration 62,5 mg mL⁻¹ ou 12,5 mg mL⁻¹ montrent la formation de photoproduits identiques, avec les mêmes stoechiométries (**tableau5**).

Tableau 5 : Rapports de bandes IR de PVP après photooxydation en solution aqueuse.

| Bande d'absorption (cm ⁻¹) | Rapport de bandes [PVP] = 12,5mg mL ⁻¹ (260 h) | Rapport de bandes [PVP] = 62,5mg mL ⁻¹ (265 h) |
|--|---|---|
| 785 | 0,04 | 0,03 |
| 820 | 0,35 | 0,4 |
| 910 | 0,1 | 0,1 |
| 985 | 0,25 | 0,2 |
| 1062 | 0,3 | 0,3 |
| 1770 | 1 | 1 |

B- Evolution du pH

L'évolution du pH au cours de la photooxydation de solutions aqueuses de PVP de concentration 62,5 et 12,5 mg mL⁻¹ est reportée **figure 20**.

Le pH diminue de 4,2 à 3,3 dans tous les cas mais la diminution est plus rapide à plus faible concentration.

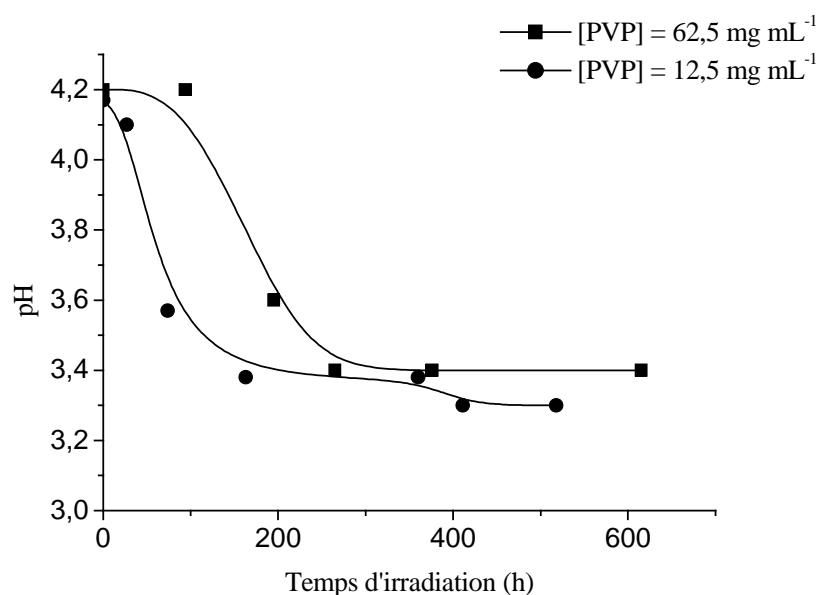


Figure 20 : Evolution du pH de solutions aqueuses de PVP de concentrations 12,5 et 62,5 mg.mL⁻¹ au cours de la photooxydation.

C- Analyse par UV-visible

Les spectres UV-visible des solutions aqueuses de PVP de concentration 62,5 mg mL⁻¹ ou 12,5 mg mL⁻¹ présentent la même évolution.

D- Analyse par SEC

L'analyse par SEC des solutions aqueuses de PVP de concentrations différentes (12,5 mg mL⁻¹ et 62,5 mg mL⁻¹) au cours du vieillissement montre une diminution des masses molaires moyennes traduisant des coupures de chaînes (**figures 21**). Ces coupures de chaînes sont beaucoup plus rapides en solution diluée.

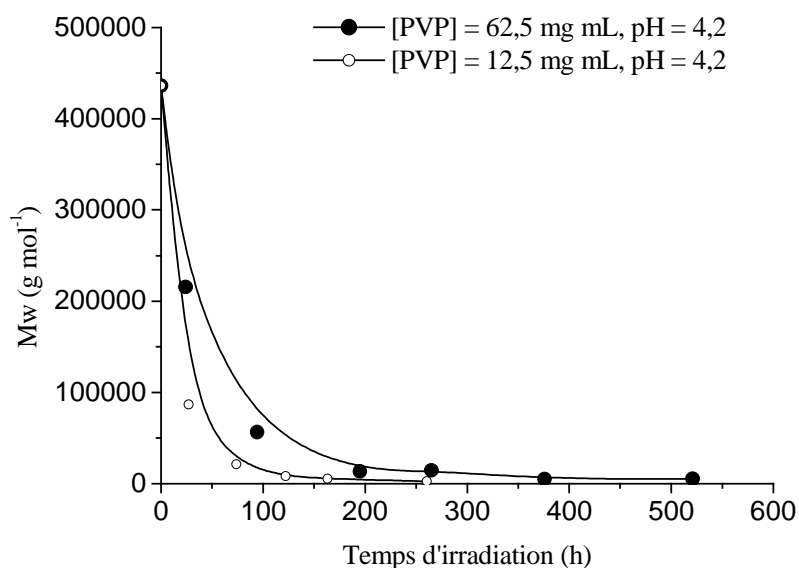


Figure 21 : Evolution des masses molaires moyennes en fonction de la durée d'irradiation de solutions aqueuses de PVP de concentrations : 12,5 et 62,5 mg mL^{-1} .

L'ensemble de ces résultats montrent un effet de concentration sur la vitesse de photodégradation de la PVP, qui est d'autant plus rapide que la concentration en polymère est faible.

3.5. Irradiation en absence d'oxygène

Une solution aqueuse de PVP ($[\text{PVP}] = 62,5 \text{ mg mL}^{-1}$) a été irradiée à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300 \text{ nm}$) en absence d'oxygène c'est-à-dire sous atmosphère d'argon.

Les spectres IR et UV-visible obtenus après 400 h d'irradiation ne montrent pas de modifications. Le pH de la solution n'évolue pas, il reste égal à 4,2.

En revanche, l'évolution des masses molaires moyennes (**figure 22**) montre une évolution au cours de l'irradiation. La masse molaire moyenne augmente de 440000 à 460000 pendant les 300 premières heures d'irradiation, puis diminue ensuite.

Cette évolution des masses molaires moyennes peut s'expliquer par un phénomène de réticulation de la PVP en absence d'oxygène où les radicaux alkyles vont se recombinaison provoquant la réticulation du polymère. Après 300 h d'irradiation, la diminution des masses qui

traduit des coupures de chaînes peut être due à la présence de traces d'oxygène rejoignant alors le comportement en photooxydation.

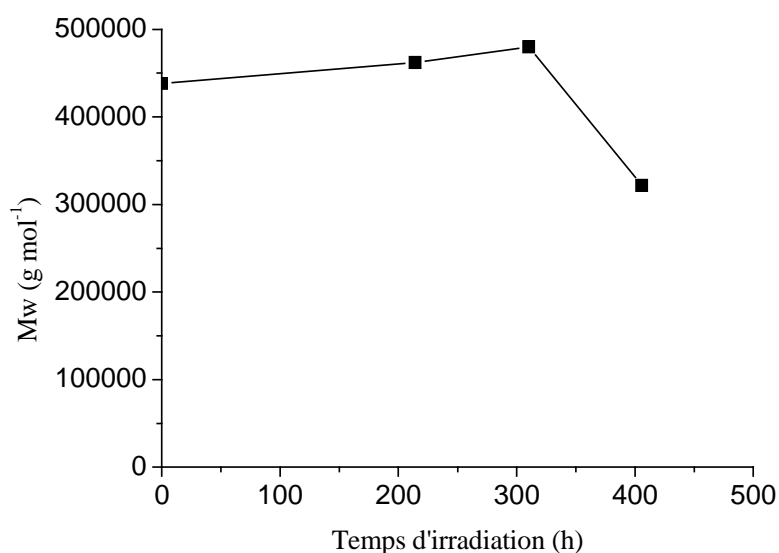


Figure 22 : Evolution des masses molaires moyennes d'une solution aqueuse de PVP en absence d'oxygène en fonction de la durée d'irradiation, $[PVP] = 62,5 \text{ mg mL}^{-1}$, $pH = 4,2$.

3.6. Mécanisme de photooxydation de la PVP

La PVP ne possède pas de chromophores intrinsèques à $\lambda > 300 \text{ nm}$ mais, comme beaucoup d'autres polymères, la photooxydation est induite par des impuretés chromophores ou des défauts de structure qui ne peuvent pas être éliminés du polymère.

L'irradiation à grandes longueurs d'onde a montré que la PVP présente une grande sensibilité à la photooxydation.

Le **tableau 6** résume l'ensemble des résultats obtenus lors de l'irradiation à l'état solide et en solution aqueuse de la PVP :

Tableau 6 : Résultats des analyses après photooxydation de la PVP à l'état solide et en solution aqueuse.

| <i>Technique d'analyse</i> | <i>Observations</i> | <i>Conclusions</i> |
|--|--|--|
| Spectroscopie IR | <ul style="list-style-type: none"> • bande ν (C=O) à 1770 cm^{-1} • bande ν (C=O) à 1735 cm^{-1} • bandes à 1770 cm^{-1} et 820 cm^{-1} corrélées • bandes à $1060, 985\text{ cm}^{-1}$ 785 cm^{-1} corrélées | <p>\Rightarrow imide cyclique (10, 11)</p> <p>\Rightarrow imide non cyclique (9)</p> <p>\Rightarrow noyau succinimide</p> <p>\Rightarrow insaturations</p> |
| Traitement chimique NH_3 | <ul style="list-style-type: none"> • apparition de carboxylate d'ammonium | \Rightarrow acides carboxyliques |
| Spectroscopie UV-Visible | <ul style="list-style-type: none"> • déplacement du spectre vers les grandes longueurs d'onde (entre 250 et 300 nm) • en solution aqueuse : bande d'absorption avec $\lambda_{\text{max}} = 412\text{ nm}$ | <p>\Rightarrow produits conjugués</p> <p>\Rightarrow pourrait être un complexe à transfert de charge</p> |
| Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) | <ul style="list-style-type: none"> • en solution aqueuse : diminution de M_w et IP | \Rightarrow coupures de chaînes |
| Viscosimétrie | <ul style="list-style-type: none"> • en solution aqueuse : diminution de la viscosité intrinsèque | \Rightarrow coupures de chaînes |

A partir des deux sites possibles d'oxydation de la PVP et des résultats expérimentaux, un mécanisme de photooxydation est proposé (*schéma 4*). La première étape de photooxydation de la PVP à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300\text{ nm}$) est l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur un atome de carbone en position α de l'atome d'azote du noyau pyrrolidone. Ce processus peut se produire à la fois sur le carbone secondaire (A) et sur le carbone tertiaire (B).

Les radicaux alkyles (P^\bullet) formés vont réagir avec l'oxygène pour donner des radicaux peroxy (POO^\bullet), qui par arrachement d'hydrogène vont conduire à des hydroperoxydes.

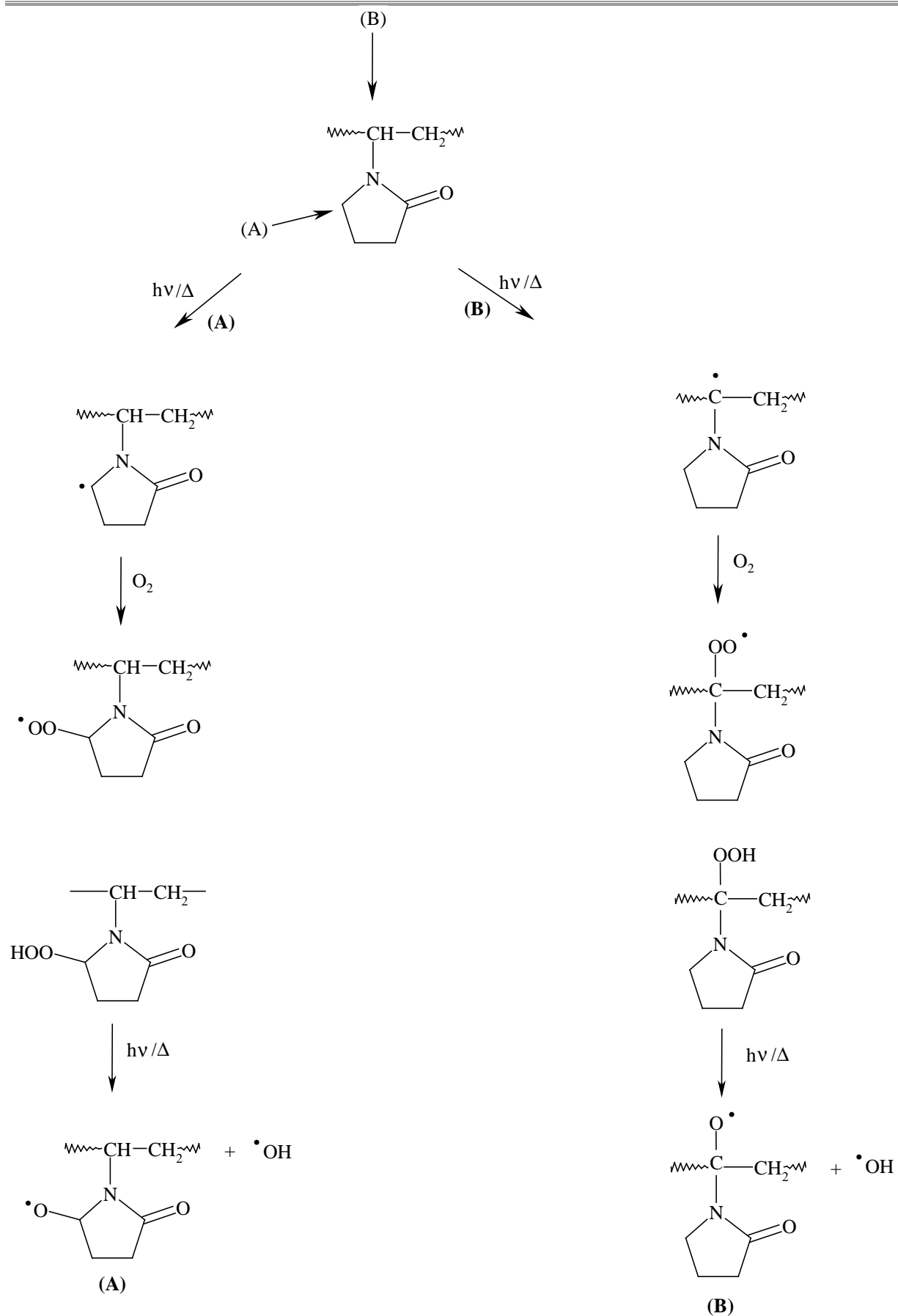
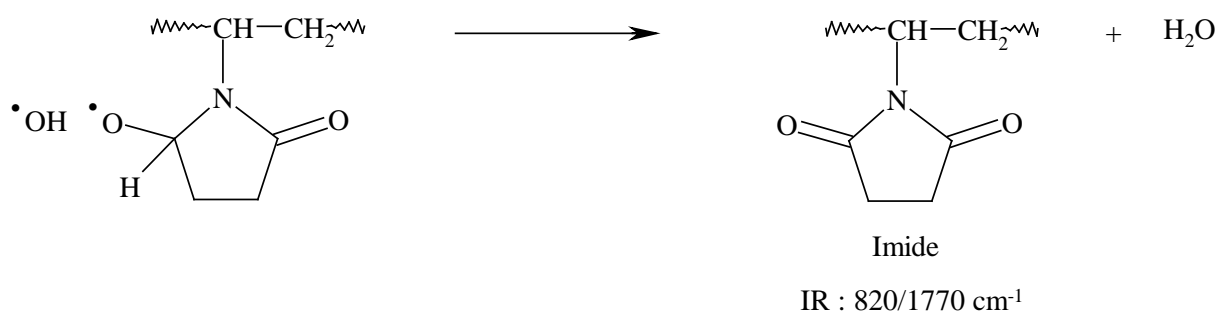


Schéma 4 : Mécanisme de photooxydation de la PVP.

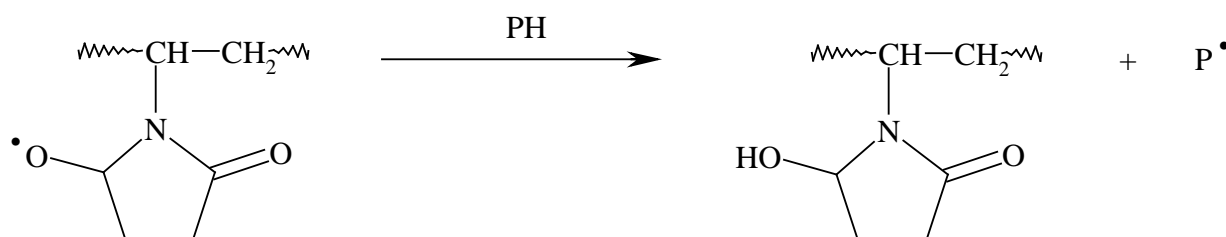
Les hydroperoxydes formés sont photochimiquement et thermiquement instables. Ils se décomposent par coupure homolytique de la liaison peroxydique et donnent lieu à un radical alcoxyle PO^\bullet et à un radical hydroxyle $^\bullet\text{OH}$.

Deux radicaux alcoxydes sont possibles : le radical (A) issu du carbone secondaire et le radical (B) issu du carbone tertiaire.

I-a) le radical alcoxyle (A) peut conduire par réaction en cage avec le radical hydroxyle à la formation d'un imide cyclique (le noyau succinimide) et d'une molécule d'eau.

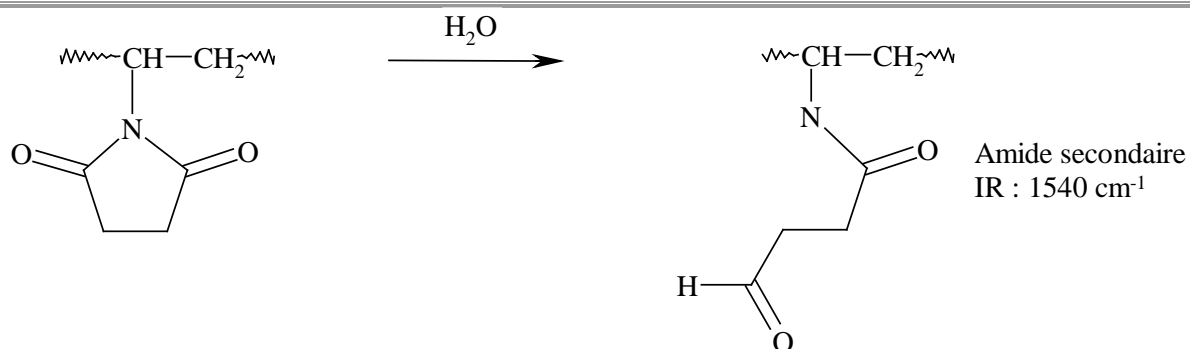


I-b) le radical alcoxyle (A) peut conduire à un groupement N-1 hydroxy par arrachement d'hydrogène.



Cette voie doit être minoritaire. En effet, il a été montré que les groupements hydroxy étaient thermiquement instable au dessus de 60°C dans les polyamides (9).

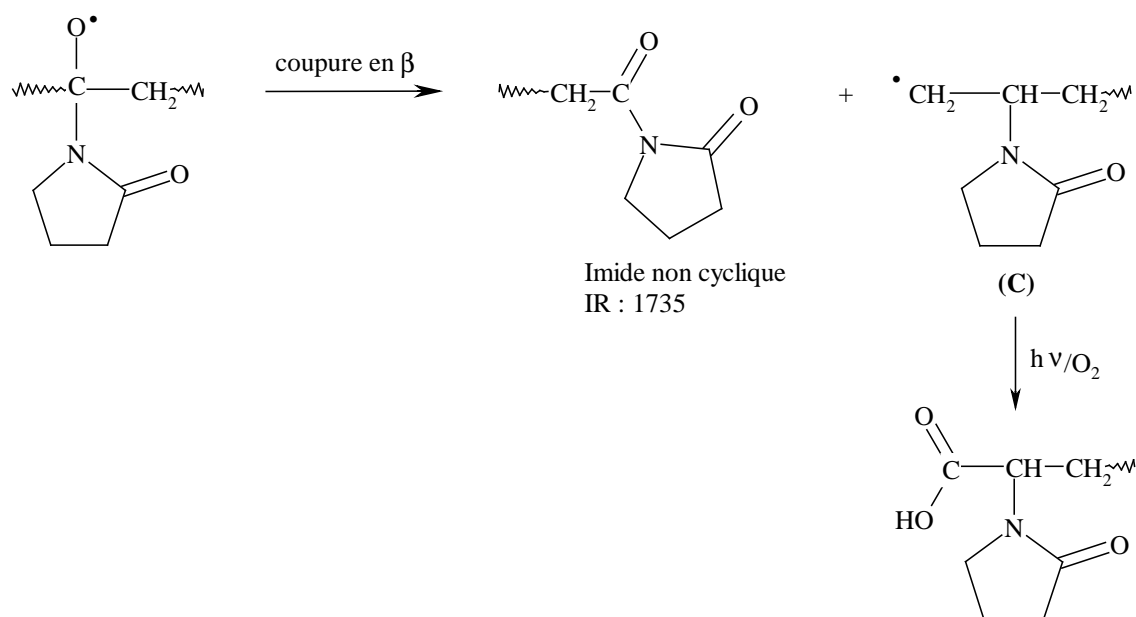
D'après des études précédentes (9) menées sur des polyamides aliphatiques, l'hydrolyse par l'eau formée *in situ* des groupements imides conduit à la formation d'un amide secondaire et d'un aldéhyde (l'aldéhyde conduisant après oxydation à la formation d'acides carboxyliques) sur la même chaîne.



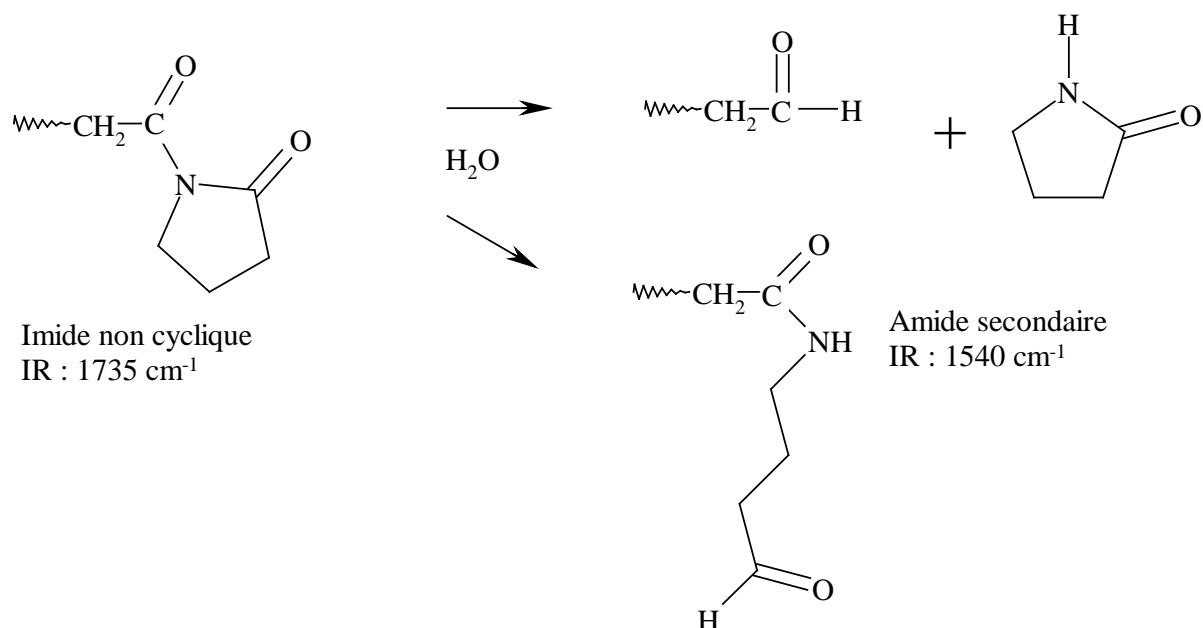
Dans le cas de la PVP, la bande large à 1540 cm^{-1} observée sur le spectre IR pourrait correspondre à des fonctions amides secondaires (12). Toutefois, on observe une accumulation des imides cycliques (IR : 1770 cm^{-1}). Le noyau imide n'a donc pas subi majoritairement d'hydrolyse.

II) Le radical alcoxyle (B) peut évoluer suivant plusieurs voies :

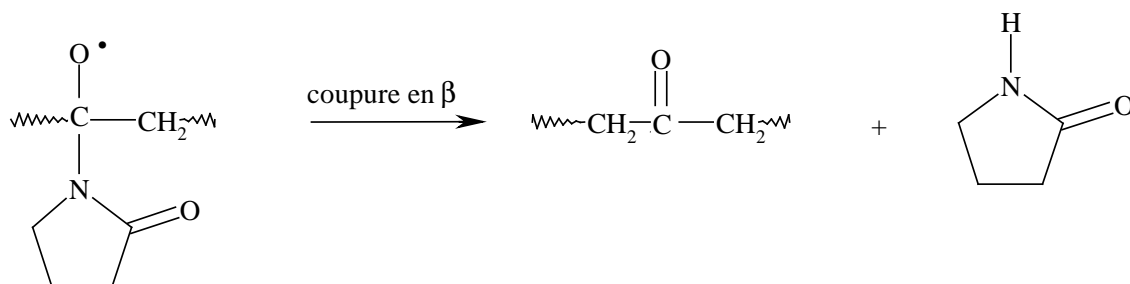
a) par décomposition du radical par coupure en β (liaison C-C), conduisant à un imide macromoléculaire et un radical alkyle. La formation de cet imide non cyclique implique des coupures de chaîne dans ce cas.



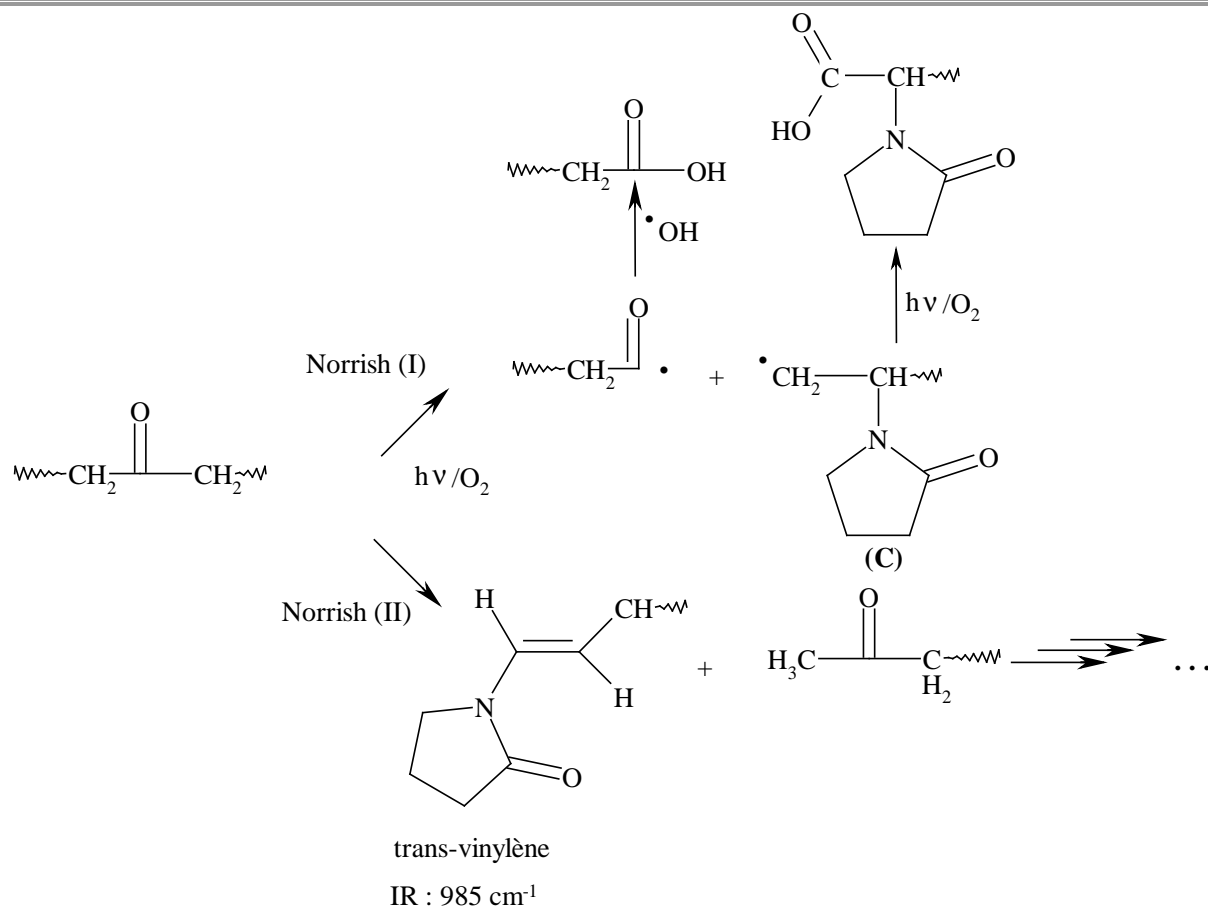
L'hydrolyse *in situ* de cet imide conduit à la formation d'un amide secondaire ou à un aldéhyde et de la pyrrolidone.



b) par décomposition du radical par une coupure en β (liaison C-N) conduisant à la formation d'une cétone macromoléculaire et de la 2-pyrrolidone.



Les cétones macromoléculaires sont photochimiquement instables et peuvent se décomposer *via* un mécanisme de type Norrish (I) ou Norrish (II). Une réaction de type Norrish (I) conduit à la formation d'acides carboxyliques, alors qu'une réaction de type Norrish (II), conduit à la formation de cétones de bouts de chaînes et d'insaturations.



III) Sans faire intervenir l'oxygène, on peut envisager une troisième possibilité, à partir du radical alkyle tertiaire (*schéma 5*). Parmi les produits qui sont susceptibles d'être formés, nous pouvons citer le vinylidène macromoléculaire et la N-vinylpyrrolidone.

Le radical alkyle (**C**) obtenu peut à son tour évoluer sans intervention de l'oxygène pour donner des insaturations d'oxygène. Trois voies sont envisagées :

le radical alkyle (**C**) peut en effet se décomposer par un processus de coupure en β :

- (**C-N**) (*voie 1*) pour donner un vinyle et libérer de la pyrrolidone.
- (**C-C**) (*voie 2*) en libérant des molécules de N-vinylpyrrolidone.
- (**C-H**) (*voie 3*) pour donner des vinylidènes macromoléculaires. Cette voie nous paraît peu probable.

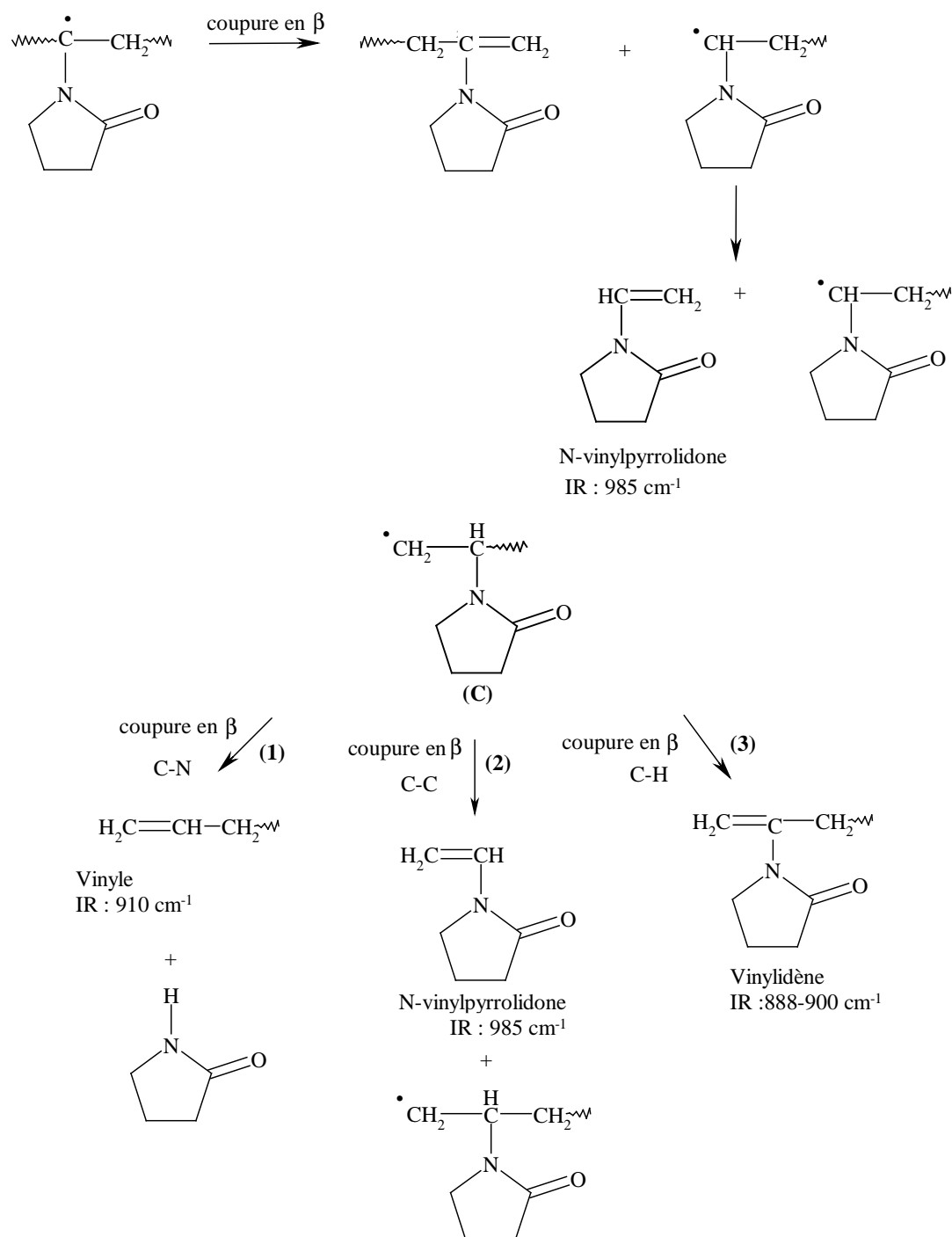


Schéma 5 : Evolutions possibles du radical tertiaire et du radical secondaire (C).

3.7. Photooxydation de la PVP : Conclusions

La photooxydation de la PVP à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300$ nm) peut conduire à la formation de deux types d'hydroperoxydes, leur décomposition conduit à la formation de différents photoproduits dont le mécanisme est résumé **schéma 6**. La voie d'oxydation sur le

carbone tertiaire (B) conduit à des coupures de chaînes macromoléculaires alors que la voie d'oxydation sur le carbone secondaire (A) conduit à des produits d'oxydation du noyau pyrrolidone sans coupure de chaîne.

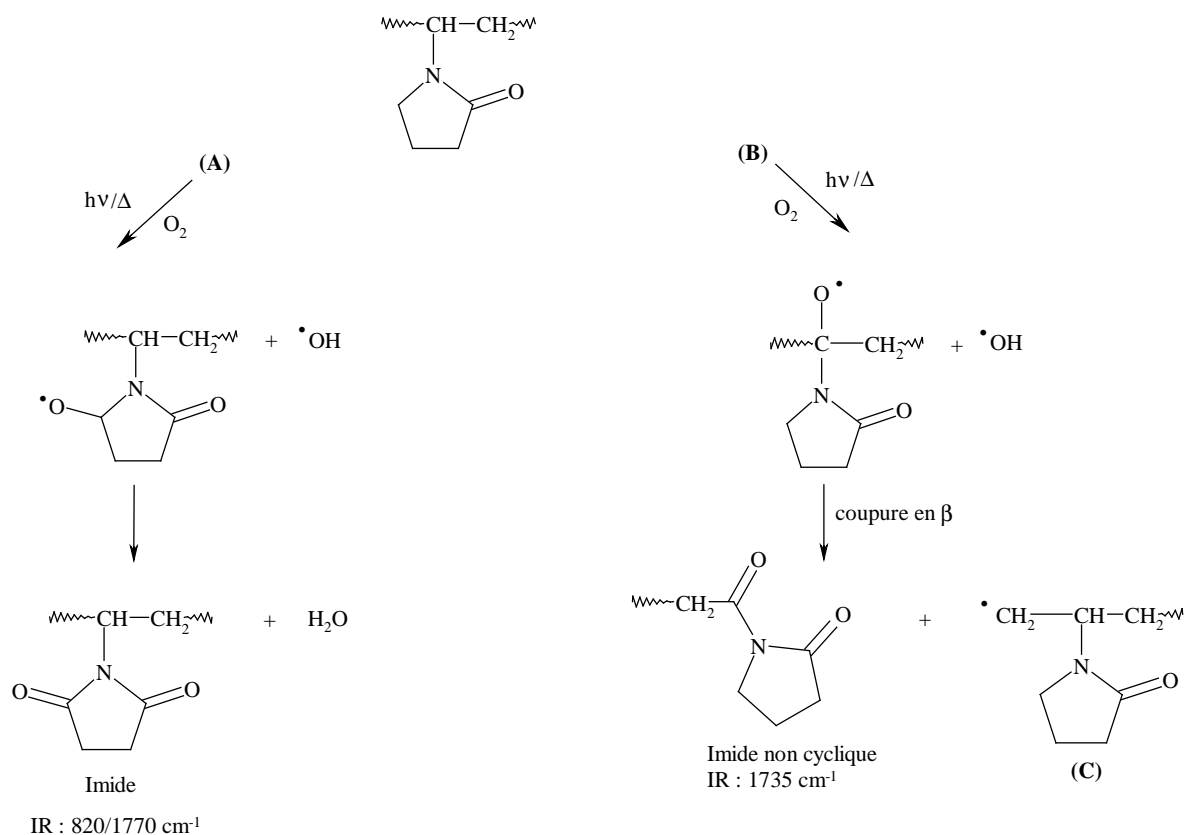


Schéma 6 : Mécanisme de photooxydation de la PVP.

Si on examine maintenant le rôle du milieu sur l'orientation du mécanisme de photooxydation de la PVP, on s'aperçoit qu'à l'état solide, le taux d'insaturations formées est plus important qu'en solution aqueuse. le rapport insaturations/imides cycliques est supérieur à l'état solide. Il y a alors vraisemblablement influence du milieu sur le mécanisme de dégradation de la PVP. On pourrait expliquer cette distinction par la différence des structures des chaînes de PVP à l'état solide et en solution aqueuse. Effectivement, à l'état solide, la mobilité des chaînes de polymère est gênée par la rigidité de la structure et les réactions avec l'oxygène moins favorisées. En solution aqueuse, les chaînes de polymère sont beaucoup plus mobiles. La diffusion de l'oxygène est plus facile et par conséquent, les produits d'oxydation (imides cycliques et non cycliques, acides carboxyliques) sont prépondérants.

4. Photooxydation de la PVP en solution aqueuse en présence de Fe(III)

4.1. Effet du pH

L'influence d'un pH plus acide, à savoir $\text{pH} = 3,1$ a été examinée avant d'aborder l'étude de la photooxydation de la PVP en présence de Fe(III) dans l'eau à $\text{pH} = 3,1$.

Il nous a paru judicieux d'acidifier la solution avec HClO_4 afin d'étudier son effet sur la photooxydation de la PVP en solution aqueuse avant de s'intéresser à l'effet du Fe(III). En effet l'acide perchlorique (HClO_4) est l'acide présent lors de la dissolution dans l'eau du $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$.

4.1.1. Caractérisation d'une solution aqueuse de PVP en présence de l'acide perchlorique

Les spectres IR de dépôts obtenus à partir de solutions aqueuses de PVP ($[\text{PVP}] = 62,5 \text{ mg mL}^{-1}$) à différents pH sont représentés sur la **figure 23**.

En présence de HClO_4 , le spectre IR montre l'apparition de deux nouvelles bandes d'absorption à 620 cm^{-1} et 1095 cm^{-1} . L'intensité de ces deux bandes d'absorption augmente avec la concentration de HClO_4 dans la solution. L'ajout d'une base (NaOH) à la solution acidifiée préalablement ne fait pas disparaître ces deux bandes. De plus, si l'acide perchlorique (HClO_4) est remplacé par l'acide chlorhydrique (HCl), ces deux bandes d'absorption n'apparaissent pas sur le spectre IR. Les bandes d'absorption à 620 cm^{-1} et 1095 cm^{-1} observées à $\text{pH} = 3,1$ sont donc dues à la présence d' HClO_4 , elles sont caractéristiques des bandes de vibration de ClO_4^- .

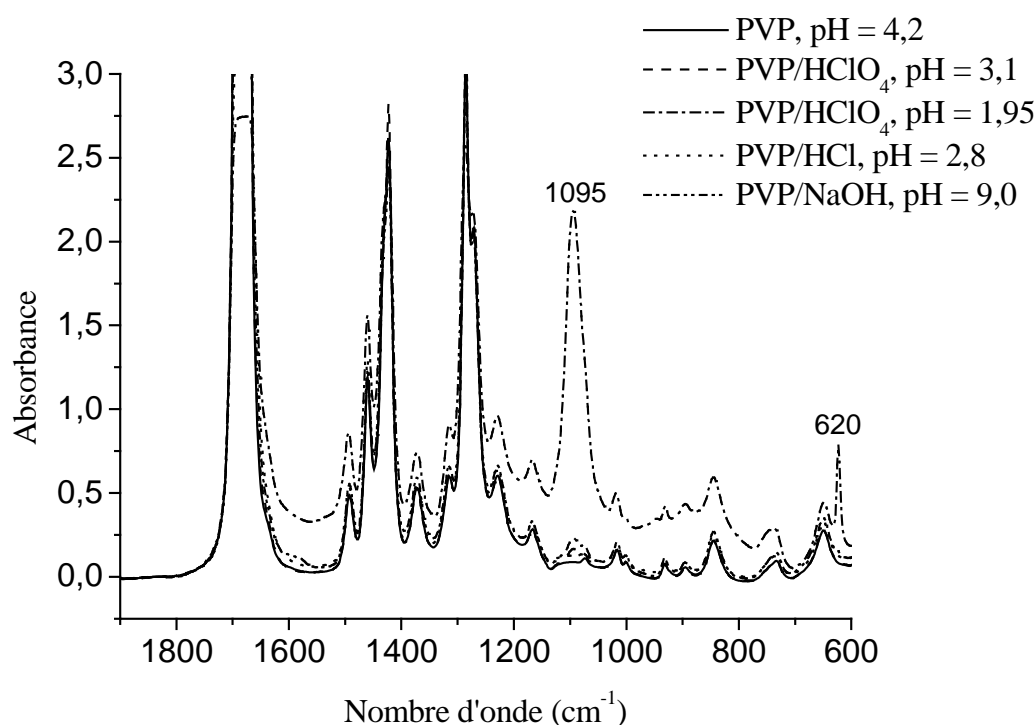


Figure 23 : Spectres IR de dépôts de solutions aqueuses de PVP à différents pH, $[PVP] = 62,5 \text{ mg mL}^{-1}$.

4.1.2. Photooxydation d'une solution aqueuse de PVP à $pH_{\text{initial}} = 3,1$

Une solution aqueuse de PVP acidifiée avec HClO_4 à un $pH_{\text{initial}} = 3,1$ ($[PVP] = 62,5 \text{ mg mL}^{-1}$) a été irradiée à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300 \text{ nm}$) en présence d'oxygène.

Nous observons le développement des mêmes bandes d'absorption que celles formées lors de l'irradiation d'une solution aqueuse de PVP de $pH_{\text{initial}} = 4,2$, avec les mêmes stoechiométries.

Le pH de la solution aqueuse évolue au cours de l'irradiation. Une faible diminution de pH de 3,1 à 3,0 est observée après 300 h.

Les vitesses de formation des photoproduits à $pH = 4,2$ et $pH = 3,1$ sont comparées en traçant l'évolution des absorbances mesurées à 1770 cm^{-1} et 820 cm^{-1} , ainsi qu'à 985 et 785 cm^{-1} (**figure 24**). Ces vitesses sont plus faibles à $pH = 3,1$ qu'à $pH = 4,2$, on observe

même une période d'induction d'environ 200 h avant de détecter des photoproduits. La présence de l'acide perchlorique dans la solution aqueuse de PVP semble ralentir la vitesse de photooxydation du polymère.

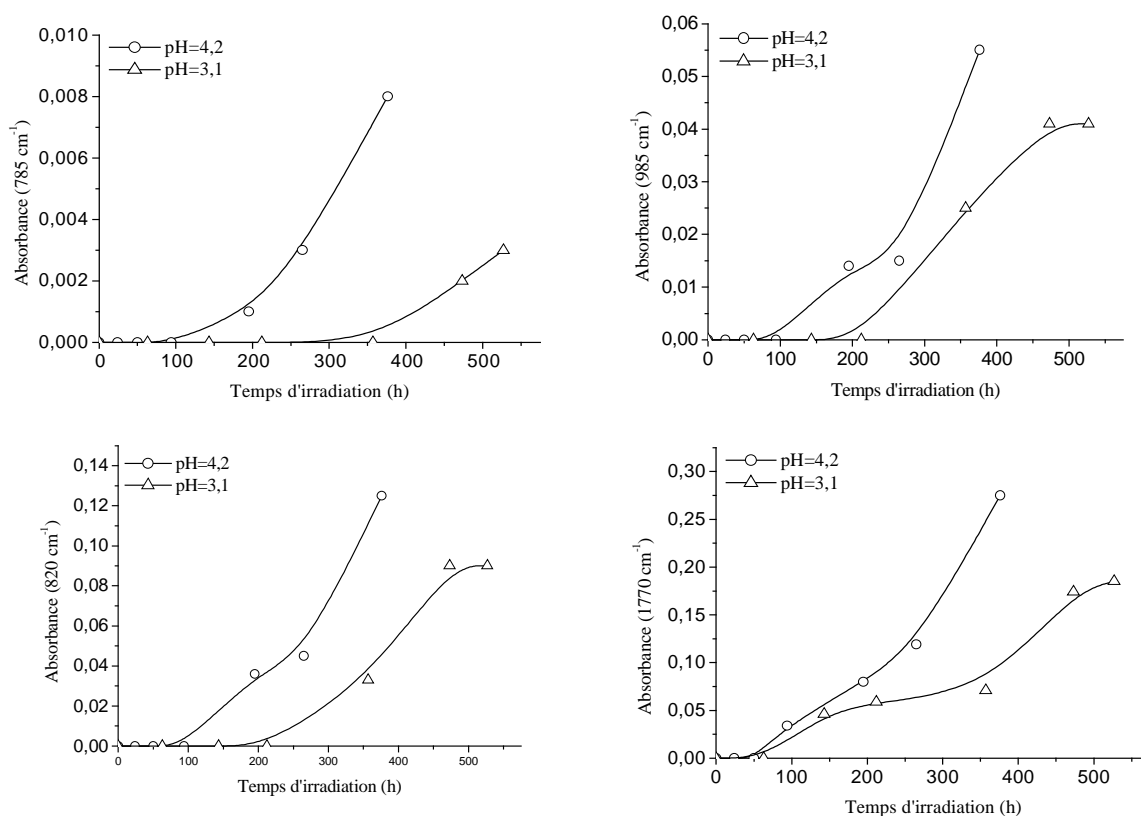


Figure 24 : Evolution de l'absorbance à 1770, 985, 820 et 785 cm^{-1} , en fonction de la durée d'irradiation de solutions aqueuses de PVP à $\text{pH}_{\text{initial}} = 4,2$ et $3,1$, $[\text{PVP}] = 62,5 \text{ mg mL}^{-1}$.

La **figure 25** qui représente l'évolution du spectre d'absorption UV-visible de la solution aqueuse de PVP de $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,1$ à différents temps d'irradiation. Le spectre UV-visible de la PVP en solution aqueuse durant les 500 heures d'irradiation a peu évolué. De plus, contrairement au $\text{pH} = 4,2$ (**figure 11**), aucune absorption à $\lambda_{\text{max}} = 412 \text{ nm}$ n'est observée.

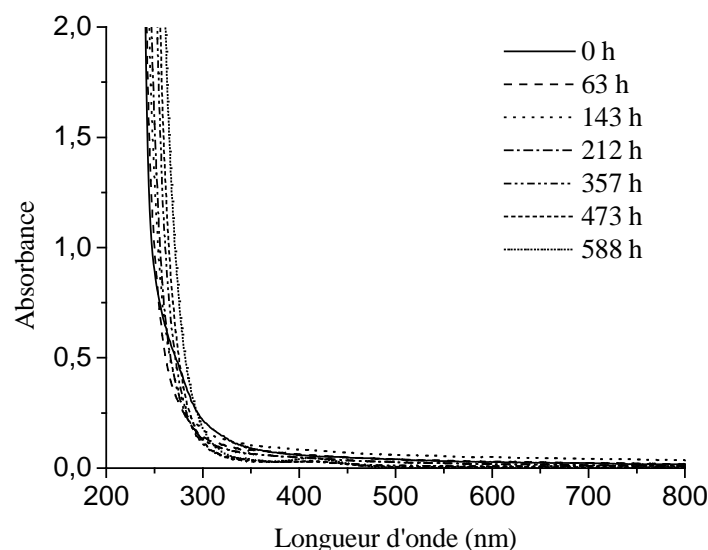


Figure 25 : Spectres UV-visible d'une solution aqueuse de PVP au cours de la photooxydation, $[PVP] = 62,5 \text{ mg mL}^{-1}$ de $\text{pH} = 3,1$.

L'évolution des masses molaires moyennes de la PVP en solution aqueuse ($\text{pH}_{\text{initial}} = 3,1$) au cours de la photooxydation a été caractérisée par SEC (**figure 26**) et comparée à celle obtenue pour un $\text{pH} = 4,2$. On observe une diminution des masses molaires moyennes traduisant des coupures de chaînes, mais la diminution des masses est plus rapide quand le pH initial de la solution est de 4,2 plutôt que 3,1. En d'autre terme, le mécanisme de coupures de chaînes est ralenti en présence de l'acide perchlorique. Ce résultat est en accord avec les évolutions des spectres IR et UV-visible, commentées précédemment.

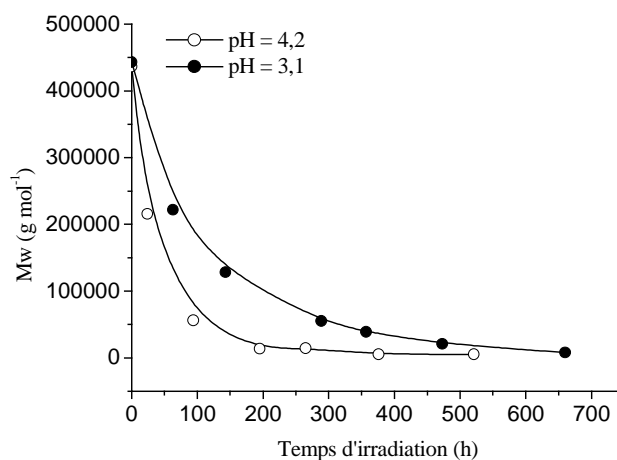


Figure 26 : Evolution des masses molaires moyennes de la PVP (M_w) en solution aqueuse à $\text{pH} = 4,2$ et $3,1$ en fonction du temps d'irradiation, $[PVP] = 62,5 \text{ mg mL}^{-1}$.

Pour expliquer le ralentissement du vieillissement photochimique du polymère en présence HClO_4 , une hypothèse peut être avancée. En milieu relativement acide, une protonation de la PVP a lieu de préférence sur l'atome d'oxygène (*schéma 7*), car la protonation sur l'atome d'azote détruirait la conjugaison (13). En effet, la PVP est considérée comme une polybase généralisée au sens de Lewis (14). La configuration électronique du polymère après protonation est par conséquent modifiée.

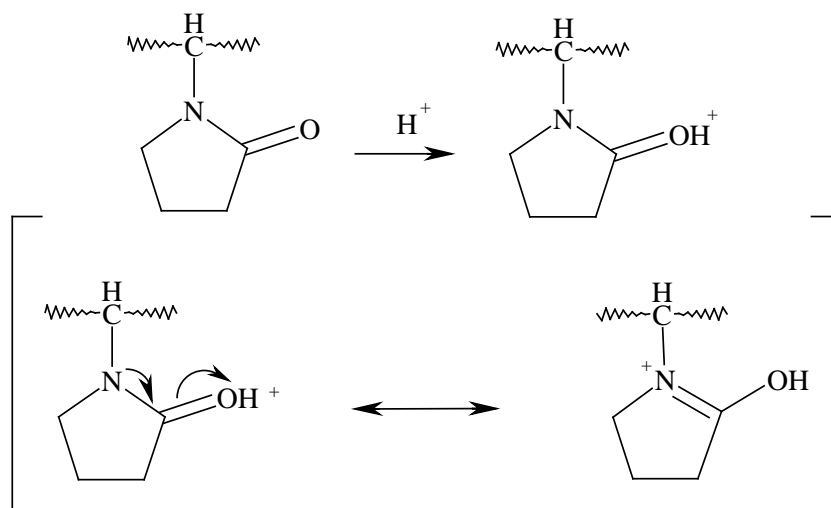


Schéma 7 : Protonation de la PVP en milieu acide (13).

Des interactions par liaisons hydrogènes entre les chaînes macromoléculaires de la PVP peuvent se former (*schéma 8*). Le même comportement est observé lorsque des acides carboxyliques ou des polyacides sont ajoutés à une solution aqueuse de PVP (14-16).

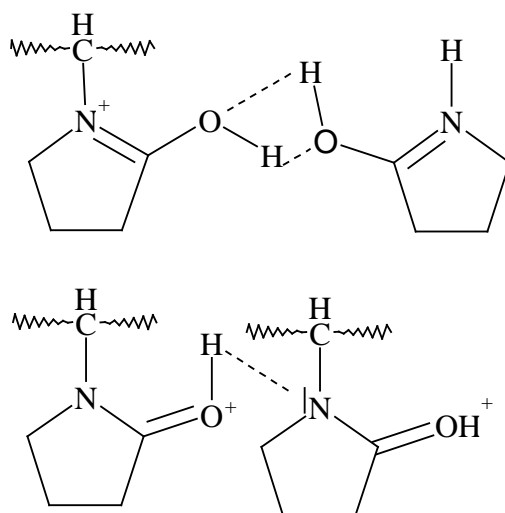


Schéma 8 : Natures des liaisons hydrogènes possibles entre chaînes de PVP en milieu acide ($\text{pH} = 3,1$).

4.2. Caractérisation d'une solution aqueuse de PVP en présence de Fe(III)

4.2.1. Evolution du spectre UV-visible de la solution aqueuse de PVP/Fe(III) en fonction de la concentration en Fe(III)

Afin de mettre en évidence les bandes d'absorption caractéristiques du fer par spectrophotométrie UV-visible, nous avons travaillé avec une solution de PVP concentrée soit 62,5 mg mL⁻¹.

Le spectre d'absorption UV-visible du Fe(III) en solution aqueuse dépend principalement du pH de la solution. La **figure 27** représentant l'évolution du spectre d'absorption UV-visible de la solution aqueuse de PVP/Fe(III) en fonction de la concentration en Fe(III) montre qu'en absence de Fe(III). L'ajout du Fe(III) en concentration 3×10^{-4} mol L⁻¹ provoque la diminution du pH de la solution aqueuse de 4,2 à 3,4. De plus, un épaulement vers 297 nm apparaît. Cette absorption est celle des complexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$. La proportion de chacun des monomères du Fe(III) dépend du pH de la solution. D'après le diagramme donnant les fractions des différents monomères de fer(III) en fonction du pH à 293 K et à force ionique égale à 0,03 mol L⁻¹, le monomère $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ est prépondérant quand $2,5 < \text{pH} < 5$.

L'intensité de l'épaulement à 297 nm est d'autant plus importante que la concentration en Fe(III) est plus grande. En effet, pour une concentration de $(3 \times 10^{-4} < \text{Fe(III)} < 1,2 \times 10^{-3})$ mol L⁻¹, le pH de la solution aqueuse de PVP est $2,9 < \text{pH} < 3,4$, l'espèce monomère $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est donc prépondérante et son maximum d'absorption se situe vers 297 nm.

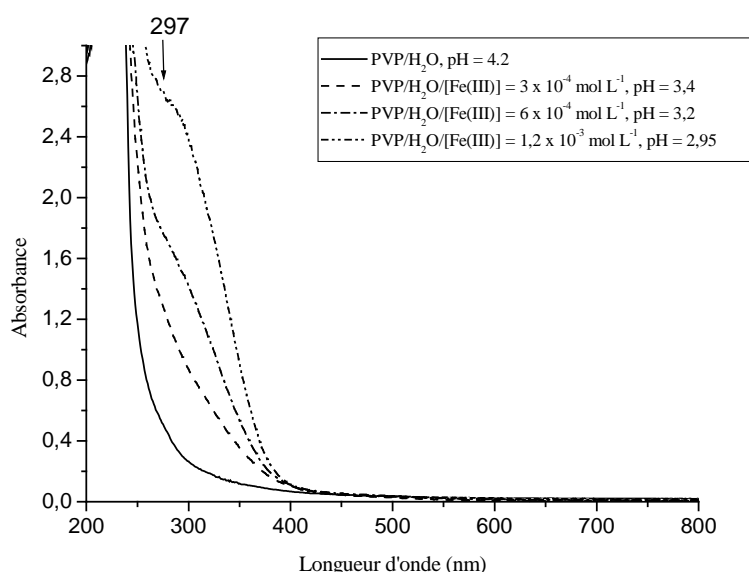


Figure 27 : Spectres UV-visible d'une solution aqueuse de PVP (62,5 mg mL⁻¹) en fonction de la concentration en Fe(III).

4.2.2. Evolution à température ambiante du Fe(III) en solution aqueuse en présence de la PVP

Avant de commencer à décrire la photooxydation de la PVP en solution aqueuse photoinduite par le Fe(III), nous caractériserons par absorption UV-visible l'évolution thermique à 20°C du Fe(III) en solution aqueuse en présence de PVP.

Le vieillissement thermique à 20°C du Fe(III) dans l'eau en absence de polymère a déjà été abordé dans le chapitre consacré au PEO. Un complexe $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ dont le maximum d'absorption se situe à 297 nm ($t = 0\text{h}$) a été observé. Au cours du vieillissement thermique, la densité optique croît de part et d'autre de la bande centrée à 297 nm, il se forme une ou plusieurs espèces d'agrégats de Fe(III) solubles.

La **figure 28** montre la présence d'une bande d'absorption dont le maximum se situe à 297 nm. Cette absorption est celle du complexe monomère $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$. Après 8h de vieillissement thermique, ce maximum tend à disparaître et de nouvelles bandes d'absorption commencent à apparaître dans le visible. La même évolution a été observée dans le cas du vieillissement thermique à 20°C du Fe(III) seul dans l'eau mais aussi en présence de PEO. Le vieillissement thermique du Fe(III) n'est donc pas affecté par la présence de la PVP.

Ce résultat montre qu'il ne se forme pas de complexe entre la PVP et le Fe(III) à l'état fondamental.

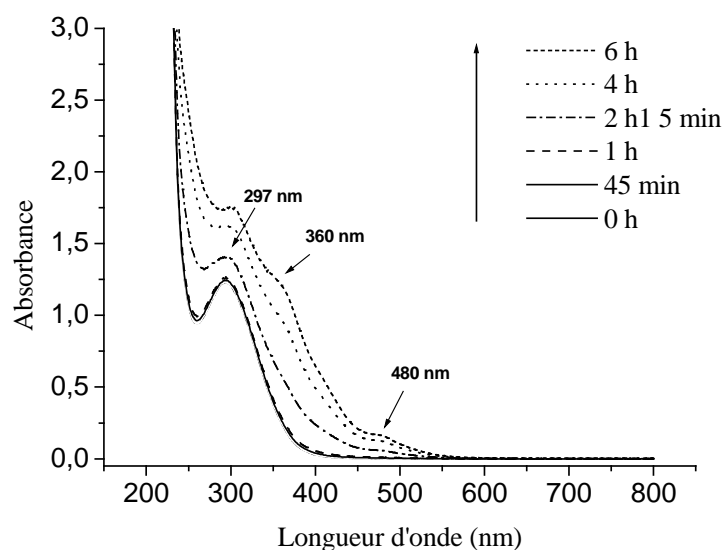


Figure 28 : Spectres UV-visible d'une solution aqueuse de PVP ($6,25 \text{ mg mL}^{-1}$) en présence de Fe(III) ($6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), $\text{pH} = 3,2$.

4.3. Comportement photochimique de la PVP en solution aqueuse en présence du Fe(III)

La photooxydation de la PVP en solution aqueuse photoinduite par le Fe(III) ($6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300 \text{ nm}$) à 20°C a été étudiée.

4.3.1. Photooxydation d'une solution aqueuse de PVP en présence de $[\text{Fe(III)}] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

A- Analyse par IR

L'irradiation à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300 \text{ nm}$) d'une solution aqueuse de PVP en présence de Fe(III) ($6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) dont le pH initial est fixé à 3,2 conduit à des modifications des spectres IR des dépôts de la solution irradiée (**figure 29**).

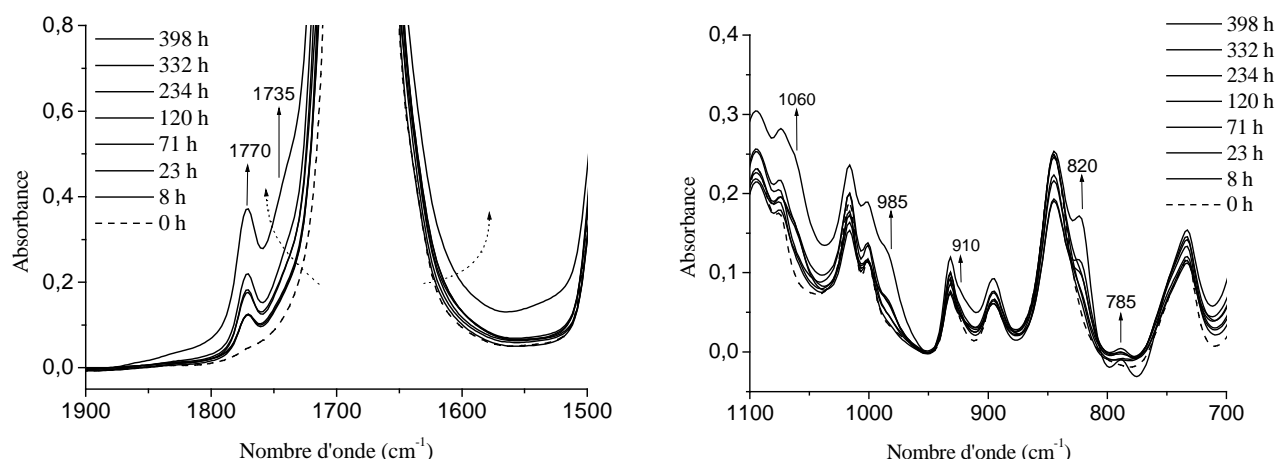


Figure 29 : Spectres IR de dépôts d'une solution aqueuse de PVP en présence de Fe(III) à $\text{pH} = 3,2$ au cours de l'irradiation, $[\text{PVP}] = 62,5 \text{ mg mL}^{-1}$, $[\text{Fe(III)}] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

La **figure 29** montre le développement de plusieurs bandes d'absorption dès le début de l'irradiation. Les bandes d'absorption correspondant au noyau succinimide (1770 et 820 cm^{-1}) apparaissent dès les 8 premières heures alors que les bandes d'absorption correspondant aux insaturations (1060 , 985 et 785 cm^{-1}) commencent à apparaître après une période d'induction de 25 h. Ces différentes bandes d'absorption sont analogues à celles observées lors de la photooxydation de la PVP en solution aqueuse en absence de Fe(III) (**figure 9**). Par conséquent les produits d'oxydation sont identiques. De plus, les photoproduits de la PVP dans l'eau en présence et en absence de Fe(III) sont de même stoechiométrie.

En revanche, le pH de la solution aqueuse PVP/Fe(III) tend à augmenter au cours de l'irradiation contrairement au comportement sous irradiation d'une solution aqueuse de PVP en absence de Fe(III). En effet, le pH augmente de 3,2 à 3,4 après 400 heures de photooxydation et jusqu'à 3,8 après 500 heures. Ce résultat suggère un phénomène différent en présence de Fe(III).

B- Cinétiques de photooxydation : Effet de la présence du Fe(III)

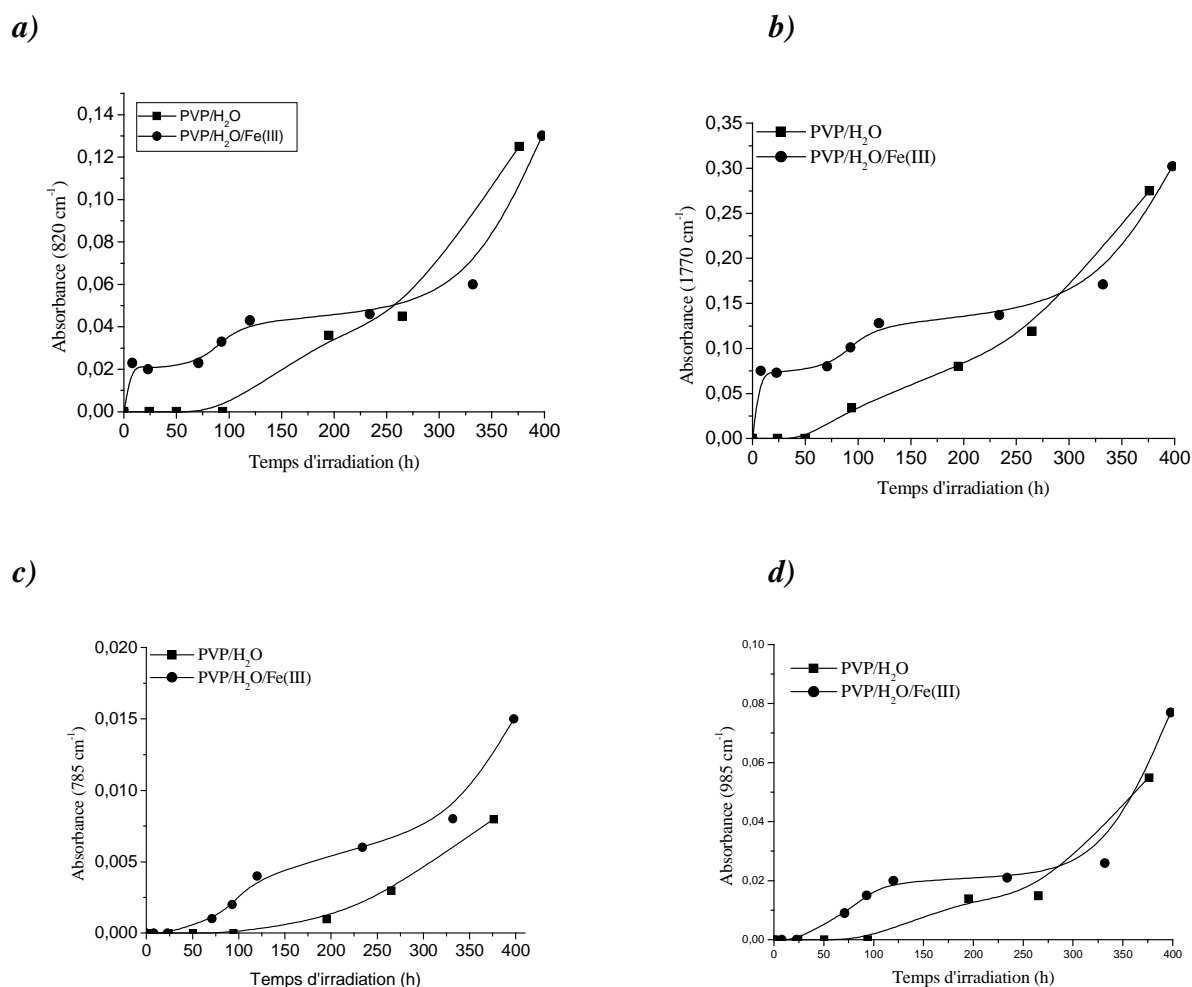


Figure 30 : Evolution de l'absorbance à 1770, 985, 820 et 785 cm⁻¹ en fonction de la durée d'irradiation de solutions aqueuses de PVP en absence et en présence de Fe(III)
 $[PVP] = 62,5 \text{ mg mL}^{-1}$, $[Fe(III)] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

La **figure 30** montre les variations des absorbances à 1770, 985, 820 et 785 cm⁻¹ en absence et en présence de Fe(III) en fonction de la durée d'irradiation d'une solution aqueuse de PVP. En présence de Fe(III) ($6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), la vitesse de formation des photoproduits est plus rapide durant les premières heures d'irradiation. Les allures des cinétiques de dégradation en présence de Fe(III) permettent de confirmer les corrélations des bandes d'absorption à 1770 et 820 cm⁻¹ attribuées aux imides ainsi que les insaturations à 785 et 985 cm⁻¹. En effet, les produits d'oxydation correspondants aux insaturations (985 et 785 cm⁻¹) apparaissent après une période d'induction de 25 heures et les produits d'oxydation à 1770 et 820 cm⁻¹ correspondant au noyau succinimide (**figure 31a et 31b**) sont détectés dès le début de l'irradiation alors qu'en absence de Fe(III), les différents photoproduits commencent

à être observés après 80 heures d'irradiation. En présence de Fe(III), durant les premières heures d'irradiation, la vitesse de formation des photoproduits est importante. En effet, comme nous l'avons montré dans la partie bibliographique et dans le chapitre consacré au PEO, à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,1$, l'espèce monomère $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est majoritaire dans la solution aqueuse. Il s'agit de l'entité la plus active photochimiquement en termes de production des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$.

L'irradiation d'une solution aqueuse contenant du Fe(III) conduit à la formation de sels ferreux Fe(II). Le suivi de l'évolution de la concentration en Fe(II) formé au cours de l'irradiation est représenté **figure 31**.

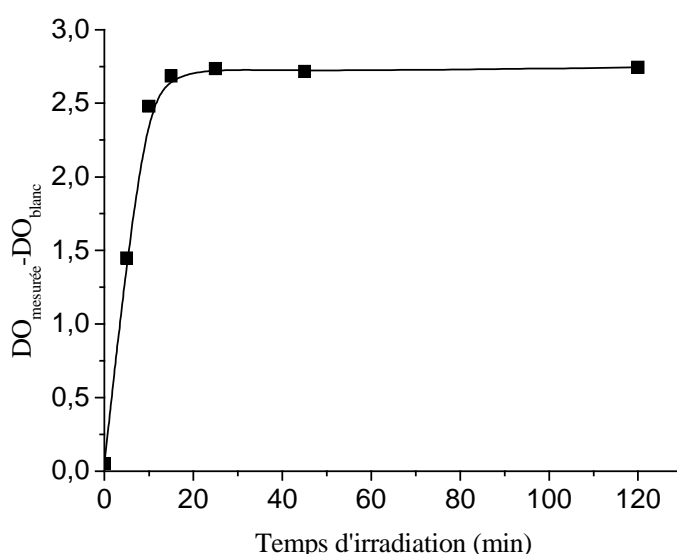


Figure 31 : Formation de Fe(II) pendant l'irradiation d'une solution aqueuse de PVP en présence de Fe(III), $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,1$, $[\text{PVP}] = 0,625 \text{ mg mL}^{-1}$, $[\text{Fe(III)}] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

La **figure 31** montre une augmentation très rapide de la concentration en Fe(II) formé par le photovieillissement du Fe(III) dans la solution aqueuse de PVP. Après 20 min d'irradiation, cette concentration devient constante et correspond pratiquement à la concentration de Fe(III) de départ. Le même comportement a été observé lors de l'irradiation de solutions aqueuses en présence de Fe(III) (17) notamment en présence de PEO (**chapitre II**). Différentes réactions sont en compétition à l'équilibre photostationnaire (**Chapitre II, figure 23, p. 113**).

Le ralentissement de la vitesse de formation des photoproduits en présence de Fe(III) après quelques heures d'irradiation (entre 100 h et 250 h) s'explique par la consommation rapide des espèces $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ puis par l'établissements d'un cycle photocatalytique entre le

Fe(III) et le Fe(II) où le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$ est formé de façon régulière mais moins importante qu'au début de l'expérience (**figure 31**). En revanche, après 350 h, la vitesse de formation des photoproduits augmente de nouveau et rejoint la cinétique obtenue en absence de fer.

C- Analyse par UV-visible

L'évolution des spectres UV-visible de la solution aqueuse de PVP en présence de Fe(III) reportée sur la **figure 32** montre le développement d'une bande d'absorption avec un maximum à 412 nm et l'augmentation de l'absorption tout au long du spectre qui confirme le jaunissement de la solution au cours du photovieillissement. En absence de Fe(III), les mêmes variations ont été notées. En revanche, les variations des spectres UV-visible sont plus rapide en présence du Fe(III). Ce résultat se corrèle bien avec la cinétique d'apparition des photoproduits en absence et en présence de Fe(III).

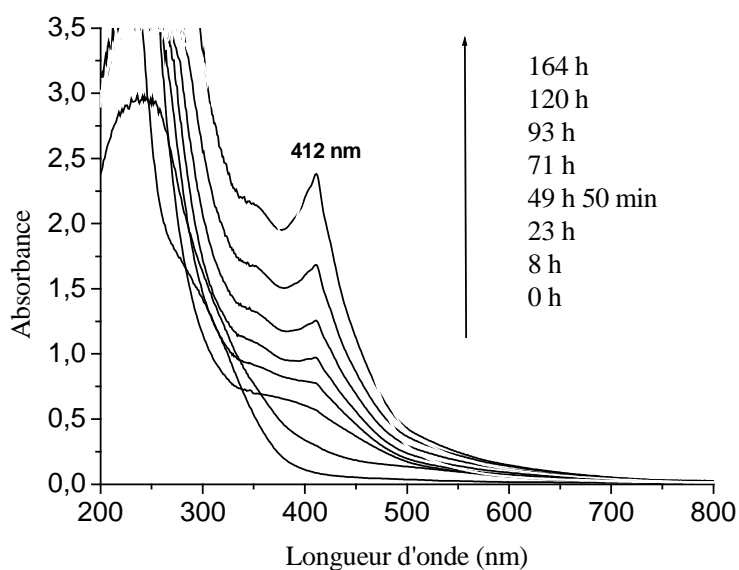


Figure 32 : Spectres UV-visible de la solution aqueuse de PVP en présence de Fe(III) au cours de l'irradiation, $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,2$, $[\text{PVP}] = 62,5 \text{ mg mL}^{-1}$, $[\text{Fe(III)}] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

D- Analyse par SEC

Les changements provoqués par l'irradiation d'une solution aqueuse de PVP en présence de Fe(III) (**figure 33**) sont caractérisés par la diminution des masses molaires moyennes qui traduit de nombreuses coupures de chaînes. Cette baisse des masses molaires est plus rapide durant les 8 premières heures d'irradiation en présence du Fe(III). Elle montre

l'effet photoinducteur du Fe(III) par formation de radicaux $\cdot\text{OH}$. Le mécanisme de coupures de chaînes est donc accéléré par le Fe(III).

Entre 8 et 100 heures d'irradiation, la masse molaire moyenne est restée constante. Ce palier dans l'évolution des masses molaires moyennes est corrélé aux cinétiques de formation des photoproduits qui présentent le même palier après 8 heures d'irradiation. Ce phénomène est dû au fort ralentissement de production de radicaux $\cdot\text{OH}$.

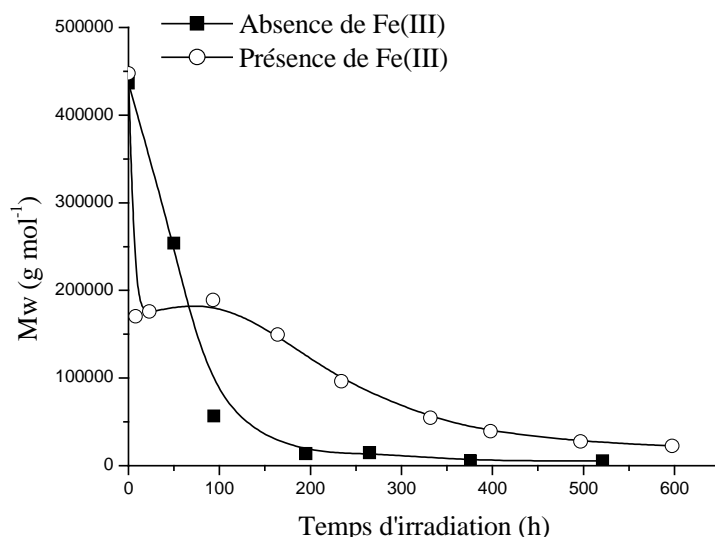


Figure 33 : Evolution des masses molaires moyennes de la PVP (M_w) en fonction du temps d'irradiation en présence et en absence de Fe(III), $[\text{Fe(III)}] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{PVP}] = 62,5 \text{ mg mL}^{-1}$.

Pour mieux comprendre l'effet du Fe(III) lors de l'irradiation d'une solution aqueuse de PVP, nous avons étudié l'effet de la concentration en Fe(III).

4.4. Influence de la concentration du Fe(III)

L'influence de la concentration en Fe(III) sur la photooxydation de la PVP dans l'eau a été examinée par spectroscopie IR, UV-visible et par SEC pour deux concentrations en Fe(III) : 6×10^{-4} et $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

4.4.1. $[Fe(III)] = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Lors de l'irradiation d'une solution aqueuse de PVP ($[PVP] = 62,5 \text{ mg mL}^{-1}$) en présence de Fe(III) ($1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), un hydrogel est observé après 350 h de photovieillissement.

A- Analyse par IR

La présence de Fe(III) à une concentration de $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dans une solution aqueuse de PVP de concentration $62,5 \text{ mg mL}^{-1}$ induit une diminution du pH de la solution de 4,2 à 2,9.

Les analyses IR ne montrent pas d'évolution de la PVP entre 0 et 300 h d'irradiation. Ce résultat montre que la présence du fer à plus forte concentration ralentit de façon considérable l'apparition des photoproduits de type imides et insaturations.

Le pH de la solution évolue au cours de la photooxydation, il augmente de 2,9 à 3,2 après 400 heures d'irradiation. Il faut noter qu'après 350 h d'irradiation, la solution est devenue un hydrogel.

B- Analyse par UV-visible

Sur la **figure 34** sont représentés les spectres UV-visible de la PVP en solution aqueuse en présence de Fe(III) ($1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) au cours du photovieillissement. Mise à part la disparition de la bande d'absorption à 297 nm correspondant à la transformation du Fe(III) en Fe(II), il n'y a pas eu de changements significatifs dans le spectre d'absorption de la PVP en solution aqueuse durant les 350 heures d'irradiation. Après 350 heures d'irradiation, le polymère en solution est sous forme d'hydrogel et il n'a donc pas été possible de continuer sa caractérisation par spectrophotométrie UV-visible.

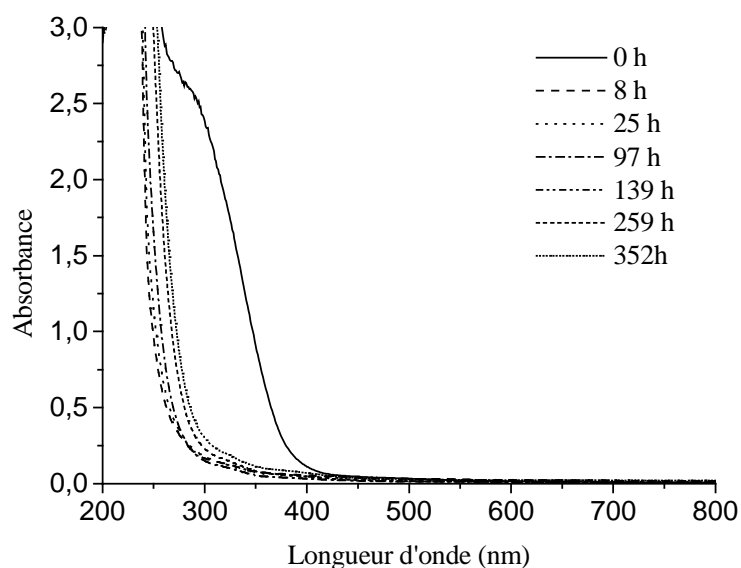


Figure 34 : Spectres UV-visible de la solution aqueuse de PVP en présence de Fe(III) au cours de l'irradiation, $pH_{initial} = 2,9$, $[PVP] = 62,5 \text{ mg mL}^{-1}$, $[Fe(III)] = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

C- Caractérisation de l'hydrogel

La formation d'un hydrogel obtenu lorsque la concentration en Fe(III) est de $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a été caractérisée par la mesure du taux de fraction insoluble et nous avons déterminé la nature de l'hydrogel formé, à savoir réversible ou permanent.

L'évolution du taux de fraction insoluble en fonction de la durée d'irradiation est représentée sur la **figure 35**. Jusqu'à 200 h d'irradiation, aucune fraction insoluble n'a été mesurée. Après 200 h, un réseau insoluble de polymère commence apparaître. Le taux de la partie insoluble augmente jusqu'à environ 43% pour atteindre un plateau au bout de 500 h.

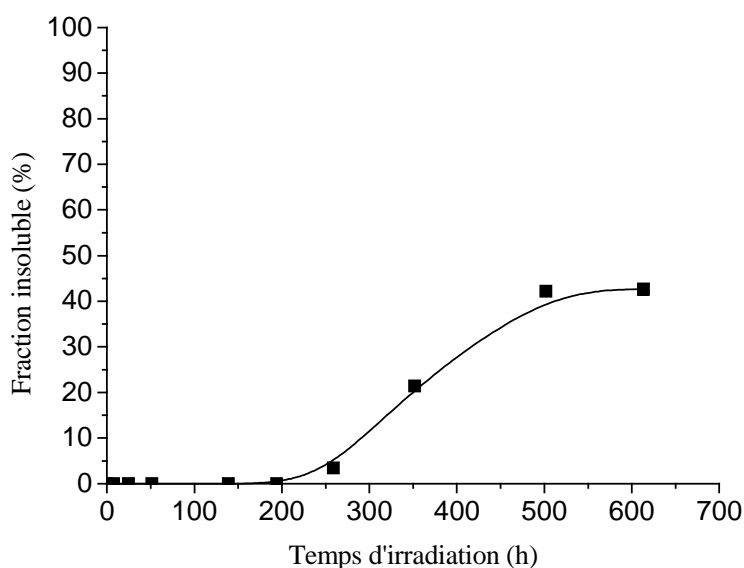


Figure 35 : Evolution du taux de fraction insoluble en fonction de la durée d'irradiation, $[PVP] = 62,5 \text{ mg mL}^{-1}$, $[Fe(III)] = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $pH = 2,9$.

Nous avons ensuite déterminé la nature de la fraction insoluble. Pour cela, plusieurs tests ont été effectués. En effet, plusieurs types de liaisons peuvent être à l'origine de la formation de l'hydrogel :

- Des liaisons hydrogène entre les molécules de polymère avec formation d'un hydrogel réversible.
- Complexation du fer par le polymère avec génération d'un hydrogel réversible.
- Formation de liaisons covalentes entre les molécules de polymère par recombinaisons des macroradicaux alkyles conduisant à un hydrogel permanent.

Test de chauffage :

Le chauffage d'un hydrogel réversible permet de rompre les liaisons hydrogènes et par conséquent la redissolution du polymère. Le chauffage de l'hydrogel obtenu constitue un test de sa réversibilité ou non. Pour cela, 0,81 g d'hydrogel sont placés dans 10 mL d'eau ultra pure. Le mélange est chauffé hermétiquement pendant 10 h à 80°C. Après filtration du

mélange, la totalité de la fraction insoluble a été récupérée. Ce résultat montre que les liaisons hydrogènes ne sont pas à l'origine de la génération de l'hydrogel.

Test de complexation par la ferrocine

L'hypothèse selon laquelle le Fe(III) ou le Fe(II) serait complexé par la PVP photooxydé conduisant à la formation d'un hydrogel n'a pas été écartée même si cette éventualité reste peu probable. En effet, les spectres d'absorption UV-visible enregistrés à différents degrés d'avancement du vieillissement photochimique ne montrent aucune bande d'absorption qui pourrait correspondre à la formation d'un complexe entre le fer et la PVP. De plus, des fonctions telles que les carboxylates ou les alcoolates susceptibles de complexer le fer n'ont pas été observées par IR.

Néanmoins, un test permettant de rejeter définitivement l'hypothèse de la complexation par le Fe(III) a été réalisé. Ce test est en fait le dosage du fer total par la ferrocine dans l'hydrogel formé au bout de 500 h. En effet, si le fer est responsable de la formation de l'hydrogel par complexation avec la PVP, la ferrocine, agent complexant puissant du Fe(II), devrait complexer le fer et redissoudre le polymère dans l'eau. Hors, la totalité du fer est récupérée après ce dosage (**tableau 7**). De plus, l'hydrogel n'a pas été redissous dans la solution aqueuse malgré des conditions de pH drastiques.

Tableau 7 : Dosage du Fe (total) par la ferrocine dans l'hydrogel formé après 500 h d'irradiation

| Temps (h) | [Fe _{tot}] (mol L ⁻¹) |
|------------------------|---|
| Blanc (eau ultra pure) | 0 |
| 0 | $1,15 \times 10^{-3}$ |
| 500 | $1,10 \times 10^{-3}$ |

Les tests de chauffage et de complexation par la ferrocine ont montré que l'hydrogel formé après irradiation d'une solution aqueuse de PVP en présence de Fe(III) en concentration de $1,2 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ n'est pas réversible.

La formation de l'hydrogel en présence du Fe(III) est probablement due à la formation de liaisons covalentes intermoléculaires.

En effet, le Fe(III) en solution aqueuse à pH = 2,9 est majoritairement sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. La production des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ durant les premiers temps d'irradiation est très importante, étant donné la forte concentration en Fe(III) ($1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Dans une solution de PVP, ces radicaux hydroxyles vont conduire à la formation de radicaux alkyles. Ces radicaux alkyles peuvent se recombinaison en provoquant la réticulation du polymère. Ainsi d'après la **figure 35**, on n'observe pas de fraction insoluble pour cette concentration en Fe(III) durant les 200 premières heures d'irradiation. Après cela, la fraction insoluble augmente très rapidement et atteint une valeur limite correspondant au maximum d'insolubilité qui suggère la présence d'un réseau réticulé dans la matrice polymère.

La photooxydation de PVP en solution aqueuse avec deux concentrations différentes de fer a mis en évidence une influence de la concentration en Fe(III). Lorsque la concentration en Fe(III) est suffisamment importante ($1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), la photooxydation conduit à la formation d'un hydrogel alors que pour une concentration en Fe(III) de $6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, la dégradation de la PVP se traduit par des coupures de chaînes macromoléculaires.

Pour confirmer l'intervention directe des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ formés par photolyse directe des espèces $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ dans la formation de l'hydrogel, des solutions aqueuses de PVP ont été irradiées ($[\text{PVP}] = 62,5 \text{ mg mL}^{-1}$) en présence de H_2O_2 , une autre source photochimique de radicaux hydroxyles.

4.4.2. Effet de H_2O_2

Le photovieillissement d'une solution aqueuse de PVP de concentration $62,5 \text{ mg mL}^{-1}$ en présence de H_2O_2 à différentes concentrations (10^{-1} , 10^{-2} , $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) a été caractérisé par spectrométries IR et UV-visible et l'évolution du pH a été également suivie.

A- $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-1} \text{ et } 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

L'influence de la présence d' H_2O_2 a tout d'abord été examinée avec une concentration très élevée en H_2O_2 ($10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$).

$[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

La **figure 36a** représente les spectres IR des dépôts obtenus durant les 10 premières heures d'irradiation d'une solution aqueuse de PVP en présence de H_2O_2 ($10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$). La

figure 36a montre le développement de trois bandes d'absorption à 785, 985 et 1060 cm^{-1} après seulement 10 h d'irradiation. Les bandes d'absorption correspondant aux noyaux succinimide (1770 et 820 cm^{-1}) ne sont pas observées après 10 h d'irradiation.

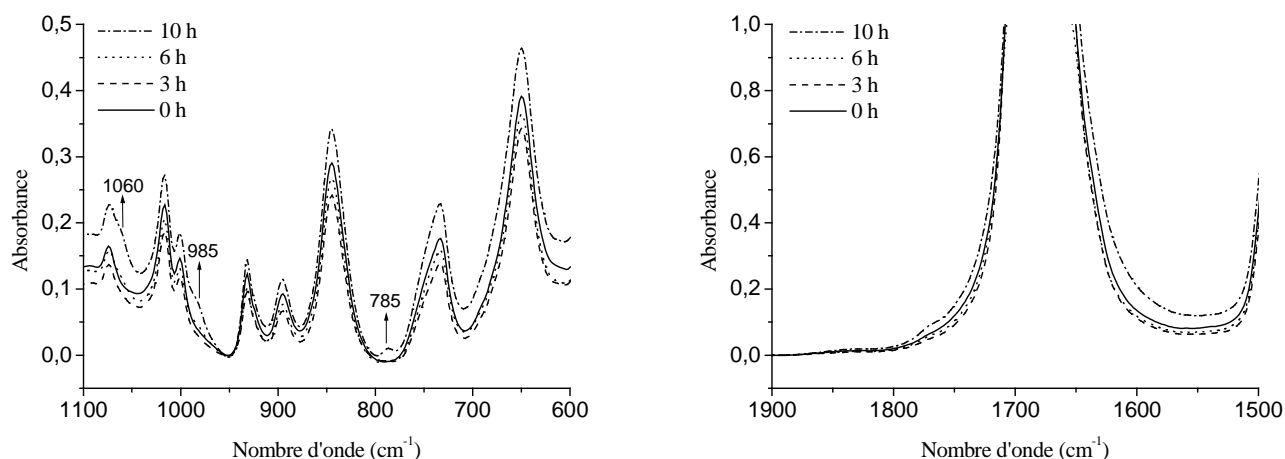


Figure 36a : Spectres IRTF de dépôts d'une solution aqueuse de PVP en présence de H_2O_2 à $\text{pH} = 4,2$ au cours de la photooxydation, $[\text{PVP}] = 62,5 \text{ mg mL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

En effet, après 10 h d'irradiation, il y a formation d'un hydrogel et le dépôt obtenu après séchage de l'hydrogel ne permettait pas d'avoir des spectres IR exploitables.

Pour obtenir un spectre IR de l'hydrogel, plongé l'hydrogel sec de PVP a été plongé dans l'azote liquide et écrasé dans un mortier pour le réduire en poudre. A partir de cette poudre, nous avons préparé des pastilles KBr dont les spectres sont représentés **figure 36b**. Ces spectres IR montrent que les bandes d'absorption à 785, 985 et 1060 cm^{-1} sont présentes alors que les bandes d'absorptions à 820 et 1770 cm^{-1} sont très faibles.

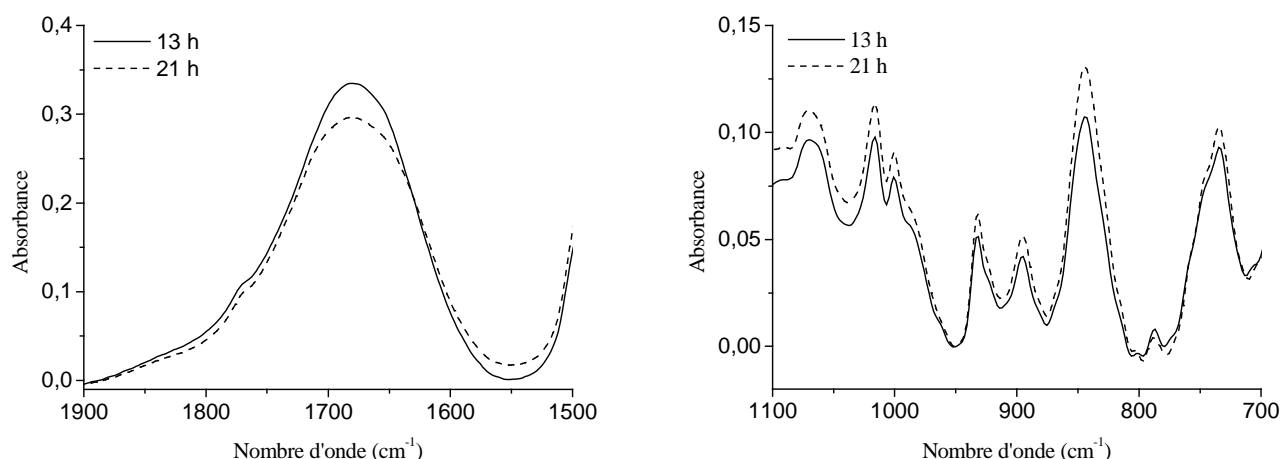


Figure 36b : Spectres IRTF de pastilles KBr mélangé avec l'hydrogel broyé, obtenu après 13 h et 21 h d'irradiation d'une solution aqueuse de PVP ($62,5 \text{ mg mL}^{-1}$) en présence de H_2O_2 ($10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) à $\text{pH} = 4,2$.

Les spectres UV-visibles ne montrent aucune évolution durant les 6 premières heures d'irradiation. Après 10h, l'hydrogel est devenu très dense, il n'était plus possible d'enregistrer de spectres UV-visibles.

Le pH de la solution aqueuse est resté constant durant les 10 premières heures d'irradiation.

La caractérisation par mesure de fraction insoluble de l'hydrogel formé au cours du photovieillissement (**figure 37**) montre qu'après seulement 10 heures d'irradiation, 46% de polymère est devenu insoluble. Après 13 heures de photovieillissement, le taux de fraction insoluble est de 67%. Après 100 h d'irradiation, nous observons un début de redissolution de l'hydrogel formé et le taux de fraction insoluble commence à diminuer.

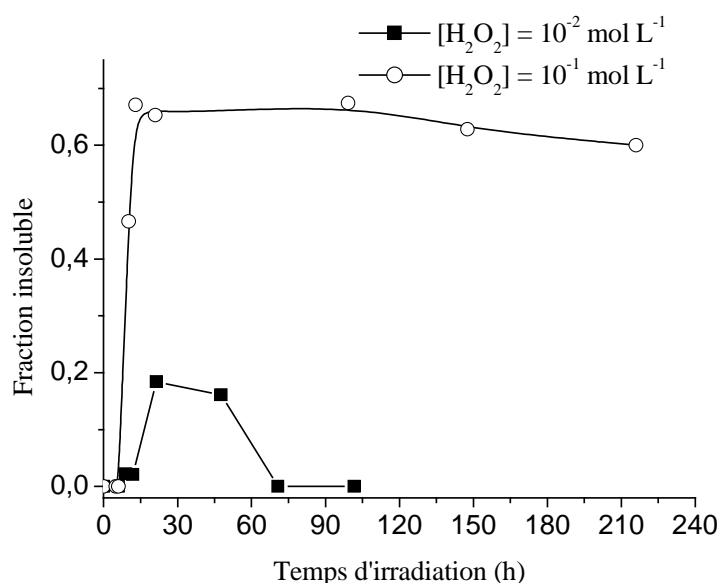


Figure 37 : Evolution du taux de fraction insoluble en fonction de la durée d'irradiation, $[PVP] = 62,5 \text{ mg mL}^{-1}$, $[H_2O_2] = 10^{-1}$ et $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

L'ensemble de ces résultats (IR et fraction insoluble) ont permis de mettre clairement en évidence le rôle des radicaux hydroxyles $\bullet OH$ dans la formation de l'hydrogel résultant de la réticulation du polymère. En effet, au cours de la photooxydation d'une solution aqueuse de PVP en présence de H_2O_2 en concentration relativement élevée, il y a production importante de radicaux hydroxyles par photolyse directe de H_2O_2 . Ces radicaux $\bullet OH$ vont arracher un hydrogène sur le polymère et produire des radicaux alkyles. La majorité de ces radicaux alkyles va se recombiner. Une faible proportion de ces radicaux va évoluer selon un mécanisme de coupures de chaînes comme proposé *schéma 6*.

$$[H_2O_2] = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Nous avons ensuite irradié une solution aqueuse de PVP ($62,5 \text{ mg mL}^{-1}$) avec une concentration en H_2O_2 10 fois plus faible ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). Le pH initial de la solution aqueuse est de 4,2.

Les spectres IR et les spectres d'absorption UV-visible ne montrent pas de modifications au cours des 10 premières heures d'irradiation de la PVP en solution aqueuse. En revanche le pH de la solution a augmenté de 4,2 à 4,6 au bout de 70 heures d'irradiation.

De plus, l'irradiation conduit à la formation d'un hydrogel. Cet hydrogel a été caractérisé par la mesure de la fraction insoluble dont l'évolution a été comparée à celle obtenue en ajoutant 10^{-1} mol L⁻¹ de H₂O₂ (**figure 37**). Après 15 heures d'irradiation, l'hydrogel commence à se former, le taux maximum d'insolubilité est alors de 18% après 21 h d'irradiation. Pour des temps d'irradiation plus avancés, le taux de fraction insoluble diminue jusqu'à complète redissolution du polymère dans l'eau. En effet, pour des temps d'irradiation plus long, les processus photochimiques induits ou non par H₂O₂ dégradent de l'hydrogel formé.

En divisant la concentration de H₂O₂ par 10, nous observons que le taux maximal de fraction insoluble diminue de 67% à 18%. En effet, en diminuant la concentration de H₂O₂, nous réduisons de façon considérable la quantité de radicaux $\cdot\text{OH}$ formés par photolyse directe de ce dernier. Ce résultat confirme donc le rôle des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans la formation de l'hydrogel. De plus, les photoproduits précédemment observés lors de l'irradiation de la PVP dans l'eau ne se forment pas de manière significative.

$$B- \underline{[H_2O_2] = 10^{-3} \text{ et } 6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}}$$

L'évolution des solutions aqueuses de PVP au cours de 475h d'irradiation a été suivie par spectrométries IR et UV-visible, par analyse SEC et le pH a été mesuré. Aucune modification des spectres IR et UV-visible n'est observée, le pH ne varie pas et la masse molaire moyenne a seulement diminué de 10% (**figure 38**) et la formation d'hydrogel n'est pas observée.

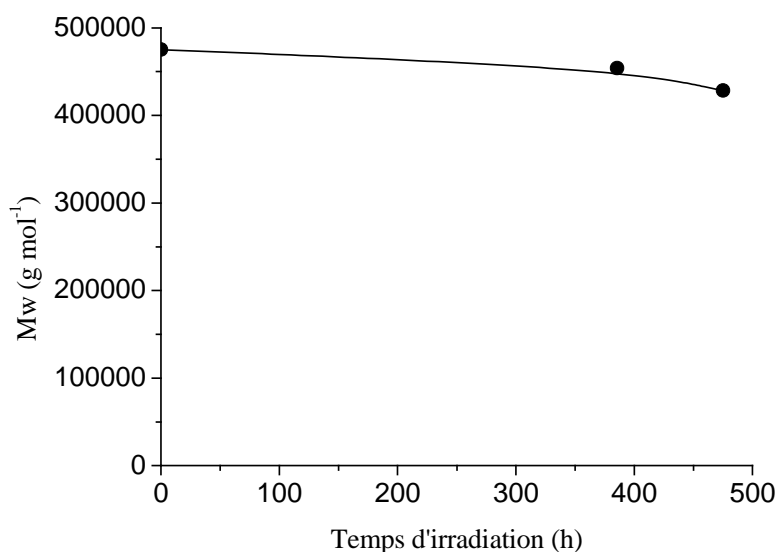


Figure 38 : Evolution des masses molaires moyennes de la PVP ($62,5 \text{ mg mL}^{-1}$) en fonction du temps d'irradiation en présence de H_2O_2 ($6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), $\text{pH} = 4,2$.

L'ensemble des résultats obtenus (IR, évolution pH, UV-visible et SEC) montrent qu'en présence de H_2O_2 à faible concentration ($3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ - $6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) dans une solution aqueuse de PVP concentrée ($62,5 \text{ mg mL}^{-1}$), l'oxydation du polymère est considérablement ralenti. Ce résultat est surprenant mais intéressant. Le H_2O_2 semble jouer un rôle de stabilisant à faible concentration. Une étude récente a montré que la PVP est capable de former un complexe cyclique stable (pendant plusieurs mois) avec H_2O_2 par liaisons hydrogène (18). La formation de ce complexe quand la concentration en H_2O_2 est fortement diminuée protégerait le polymère de son oxydation photochimique.

4.5. Minéralisation

L'efficacité du Fe(III) dans l'élimination de la PVP de la solution aqueuse a été également abordée.

Pour les expériences de minéralisation, la concentration en PVP utilisée est beaucoup plus faible ($0,1 \text{ mg mL}^{-1}$). La minéralisation de la PVP en solution aqueuse pour des concentrations de l'ordre de $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ a été suivie en absence et en présence de Fe(III). Il faut souligner que le pH d'une solution aqueuse de PVP de concentration $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ est de 5,0. L'ajout d'une concentration de $6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ en Fe(III) diminue ce pH à 3,1. Comme le montre la **figure 39**, en présence de Fe(III) ($6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,1$), la concentration en

carbone organique totale diminue rapidement durant les 40 premières heures d'irradiation. En effet, 70 % des atomes de carbones de départ ont été transformés en CO_2 au bout de 40h d'irradiation. La minéralisation totale du polymère n'a en revanche pas été atteinte. Au bout de 118h d'irradiation, 13 % de carbone organique de départ sont encore en solution. En effet, les produits de dégradation accumulés après 40 h d'irradiation ne sont probablement pas ou peu photodégradables. Par contre, en absence de Fe(III) , aucune diminution de la concentration en carbone organique totale n'a été observée après 270 h d'irradiation.

Ce résultat met en évidence l'effet photoinducteur du Fe(III) par formation de radicaux $^{\bullet}\text{OH}$ conduisant à la minéralisation du polymère en solution diluée.

Dans ces conditions expérimentales, le rapport entre la concentration de fer et de PVP permet d'obtenir une minéralisation importante de la PVP par photooxydation.

Ce travail d'un point de vue environnemental permet de mettre en évidence l'importance des sels ferriques dans la dépollution des systèmes contenant la poly(N-vinylpyrrolidone).

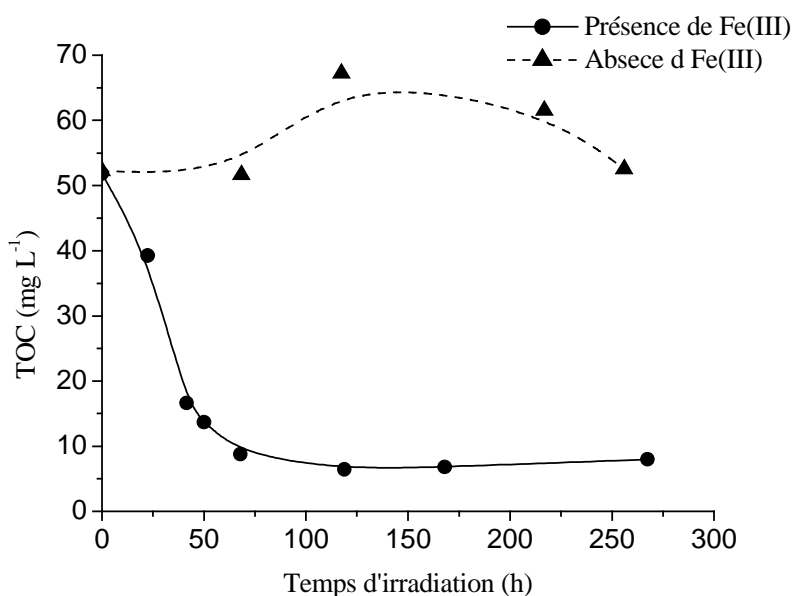


Figure 39 : Evolution de la TOC en solution aqueuse durant l'irradiation, $[\text{PVP}] = 0,1 \text{ mg mL}^{-1}$, $[\text{Fe(III)}] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,1$.

4.6. Photooxydation de la PVP en solution aqueuse en présence de Fe(III) : Conclusions

D'après les résultats expérimentaux obtenus, il apparaît que le couple Fe(III)/ lumière solaire joue un rôle important sur le devenir de la PVP dans l'eau. Selon la concentration en Fe(III), la concentration en PVP et le pH du milieu, la photooxydation du polymère est orientée soit vers un mécanisme de réticulation, soit vers un mécanisme de coupures de chaînes, contrairement à la photooxydation de la PVP en absence de Fe(III) où seul un mécanisme de coupure de chaînes a été mis en évidence.

En effet, l'influence de la présence du Fe(III) sur le mécanisme de photooxydation de la PVP en solution aqueuse relativement concentrée (62,5 mg mL⁻¹) a montré que :

- l'ajout d'une concentration de 6×10^{-4} mol L⁻¹ de Fe(III) conduit majoritairement à du fer sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, espèce la plus active photochimiquement en termes de production de radicaux hydroxyle. Les radicaux hydroxyles provoquent l'accélération de la dégradation du polymère par coupures de chaînes.*
- Si on multiplie la concentration du Fe(III) par deux ($1,2 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹), le mécanisme de réticulation du polymère devient prédominant avec formation d'un hydrogel. Effectivement, la production des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ durant les premiers temps d'irradiation est plus importante étant donnée la forte concentration en Fe(III) ($1,2 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹). Ces radicaux hydroxyles sont responsables de la formation des radicaux alkyles qui à leur tour se recombinent en provoquant la réticulation du polymère.*
- L'étude de l'effet du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 a confirmé le rôle des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans la réticulation du polymère pour des concentrations relativement élevées.*

Nous avons également pu montrer que la photooxydation de la PVP en solution diluée (0,1 mg mL⁻¹) en présence de Fe(III) en concentration de 6×10^{-4} mol L⁻¹ est gouvernée par

un mécanisme de coupure de chaînes. En effet, 87% des atomes de carbones de départ ont été transformés en CO₂ au bout de 100 h d'irradiation.

D'une manière générale, le mécanisme de photooxydation de la PVP en solution aqueuse en présence de Fe(III) dépend du rapport entre la concentration de PVP et de Fe(III).

5. Vieillissement thermique de la PVP en solution aqueuse

Des expériences de thermooxydation à 60°C de la PVP ont été comparées aux résultats obtenus pour la photooxydation. L'effet de la présence du Fe(III) a été examiné.

5.1. Thermooxydation de la PVP à l'état solide

Nous rappelons que les résultats des analyses IR et UV-visible de la thermooxydation à 60°C de la PVP à l'état solide pendant 400 h d'exposition, n'ont montré aucune variation dans la structure chimique du polymère.

5.2. Thermooxydation de la PVP en solution aqueuse

Dans le but de mieux comprendre la thermooxydation de la PVP en solution aqueuse, nous avons chauffé une solution aqueuse de PVP relativement concentrée (62,5 mg mL⁻¹, pH = 4,2).

A- Analyse par IR

L'analyse IR permet d'observer une évolution de la structure chimique de la PVP au cours de la thermooxydation (**figure 40**). Les bandes d'absorption observées sont semblables à celles apparues lors de la photooxydation de la solution aqueuse de PVP de concentration 62,5 mg mL⁻¹.

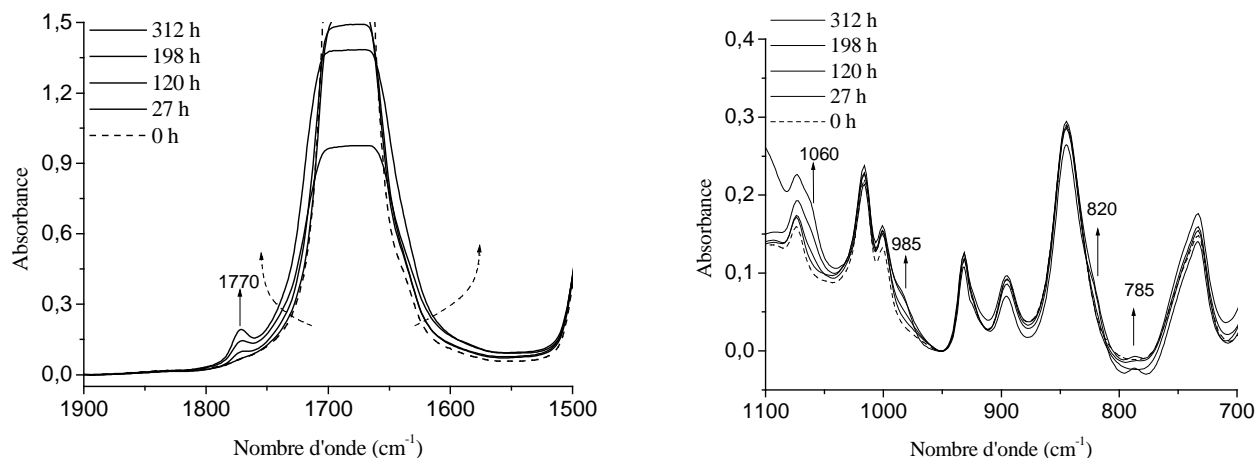


Figure 40 : Spectres IRTF de dépôts d'une solution aqueuse de PVP ($62,5 \text{ mg mL}^{-1}$) au cours de la thermooxydation, $\text{pH} = 4,2$.

B- Analyse par UV-visible

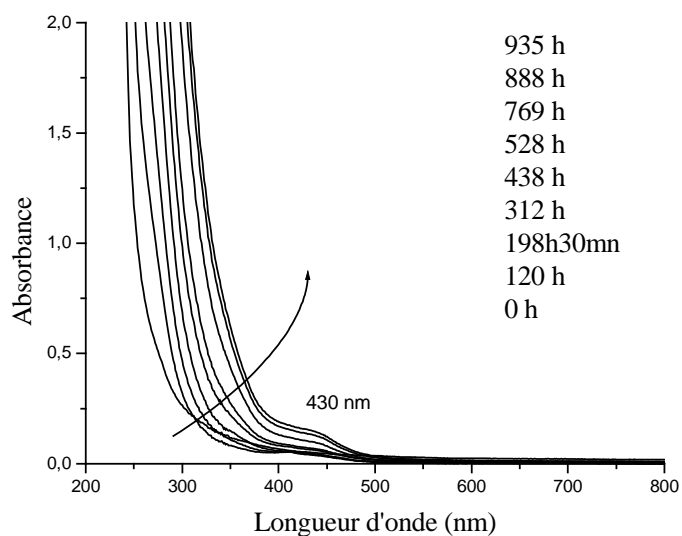


Figure 41 : Spectres UV-visible de la solution aqueuse de (PVP $62,5 \text{ mg mL}^{-1}$) au cours de la thermooxydation, $\text{pH} = 4,2$.

La thermooxydation d'une solution aqueuse de PVP de concentration $62,5 \text{ mg mL}^{-1}$ provoque une augmentation de l'absorbance jusque dans le visible (500 nm) et l'apparition d'un épaulement vers 430 nm (*figure 41*).

Il faut noter que la bande à 412 nm habituellement observée lors de la photooxydation de la PVP en solution aqueuse ne s'est pas développée lors de la thermooxydation de cette même solution et la solution n'a pas changé de couleur.

C- Evolution du pH de la solution

Après 400 h de chauffage, le pH de la solution a diminué jusqu'à 2,9. L'acidification du milieu met en évidence la formation d'acides carboxyliques (*figure 42*).

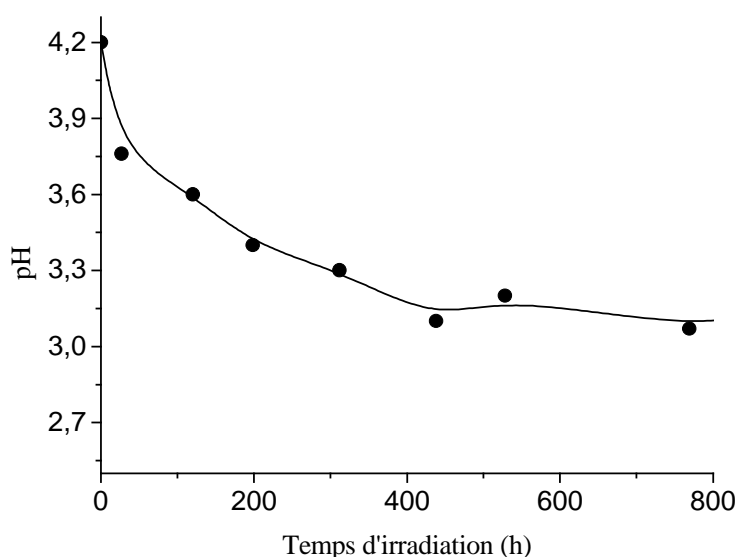


Figure 42 : Evolution du pH de la solution aqueuse de PVP au cours de la thermooxydation, $[PVP] = 62,5 \text{ mg mL}^{-1}$, $pH_{initial} = 4,2$.

D- Analyse par SEC

La thermooxydation à 60°C de la PVP en solution aqueuse ($62,5 \text{ mg.mL}^{-1}$) a été caractérisée par SEC (*figure 43*).

Nous observons la diminution des masses molaires moyennes provoquée par des coupures de chaînes.

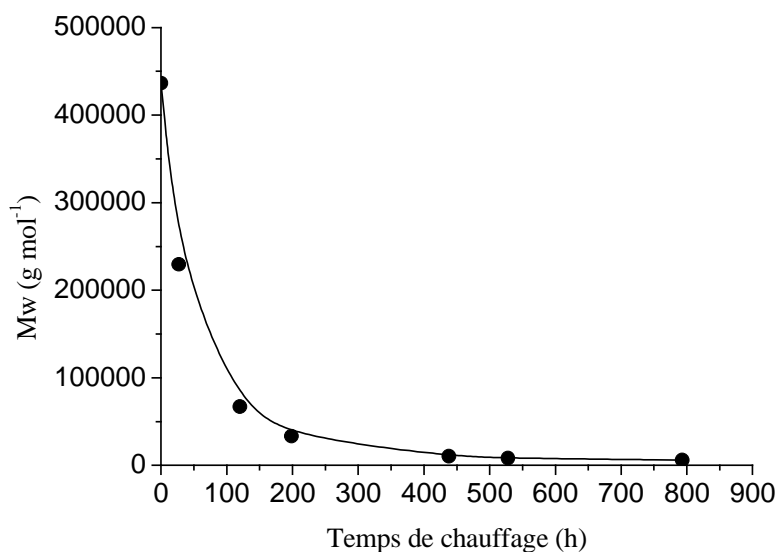


Figure 43 : Evolution des masses molaires moyennes d'une solution aqueuse de PVP au cours de la thermooxydation, $pH_{initial} = 4,2$, $[PVP] = 62,5 \text{ mg mL}^{-1}$.

5.3. Thermooxydation de la PVP en solution aqueuse en présence de Fe(III)

5.3.1. Effet du pH

Avant d'examiner l'influence du Fe(III) sur la thermooxydation de la PVP en solution aqueuse, nous nous sommes intéressés à l'effet de la présence de l'acide perchlorique (HClO_4), produit lors de la dissolution du $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$. Pour cela, nous avons acidifié la solution aqueuse de PVP de concentration $62,5 \text{ mg mL}^{-1}$ de façon à ce que le pH de la solution passe de 4,2 à 3,1.

Aucun produit d'oxydation n'a été observé par spectrophotométrie IR et par spectroscopie UV-visible durant les 350 h de chauffage de cette solution aqueuse de PVP ($pH = 3,1$).

5.3.2. Effet de la présence de [Fe(III)]

La thermooxydation à 60°C de la PVP en solution aqueuse de concentration $62,5 \text{ mg mL}^{-1}$ en présence de Fe(III) ($6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300 \text{ nm}$) a été étudiée.

A- Analyse par IR et évolution du pH

L'analyse par IR de la thermooxydation d'une solution aqueuse de PVP en présence de Fe(III) à $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,2$ (**figure 44**) montre une évolution importante dans la zone $1100\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ et $1900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$. Les mêmes bandes d'absorption que celles formées lors de la thermooxydation de la PVP en solution aqueuse en absence de Fe(III) ont été observées avec les mêmes stoechiométries. Il n'y a donc pas d'impact de la présence du Fe(III) sur le mécanisme de thermooxydation de la PVP en solution aqueuse.

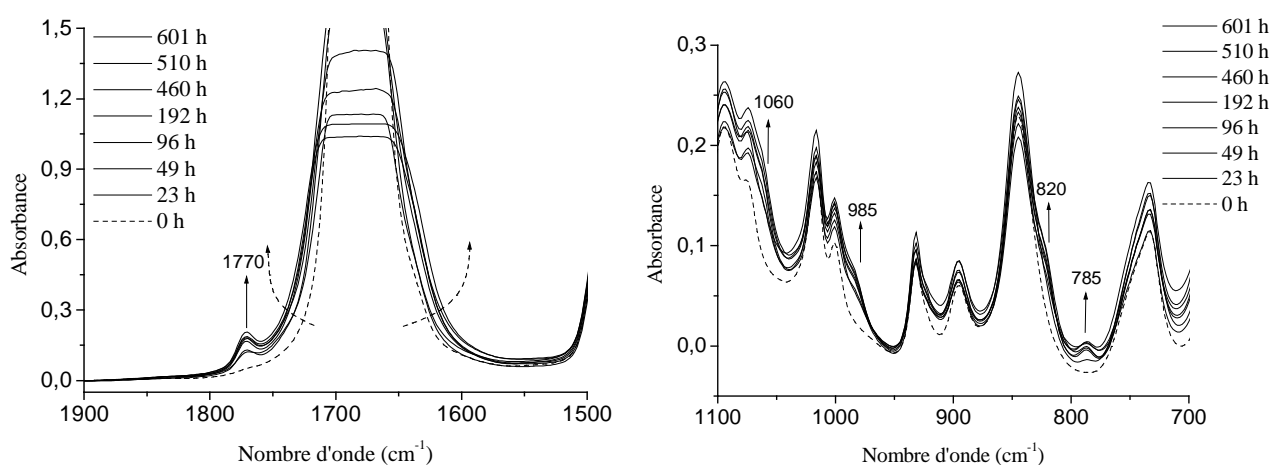


Figure 44 : Spectres IR de dépôts d'une solution aqueuse de PVP en présence de Fe(III) au cours de la thermooxydation, $[\text{PVP}] = 62,5\text{ mg mL}^{-1}$, $[\text{Fe(III)}] = 6 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{initial}} = 3,2$.

Le pH de la solution a légèrement diminué de 3,2 à 3,0 après 600 heures de vieillissement thermique contrairement au photovieillissement en solution aqueuse en présence Fe(III) dans lequel le pH a tendance à augmenter au cours de l'irradiation.

B- Cinétique de thermooxydation

L'évolution de l'absorbance des bandes d'absorption (785 , 820 , 985 et 1770 cm^{-1}) au cours de la thermooxydation de la PVP en solution aqueuse (**figure 45**) montre que la vitesse d'accumulation des produits d'oxydation est plus rapide en présence de Fe(III). Il est donc probable qu'en présence de Fe(III), un mécanisme redox s'établit entre les espèces de Fe(III)

et le polymère avec production de macroradicaux (19) comme lors de la thermooxydation du PEO en présence de Fe(III).

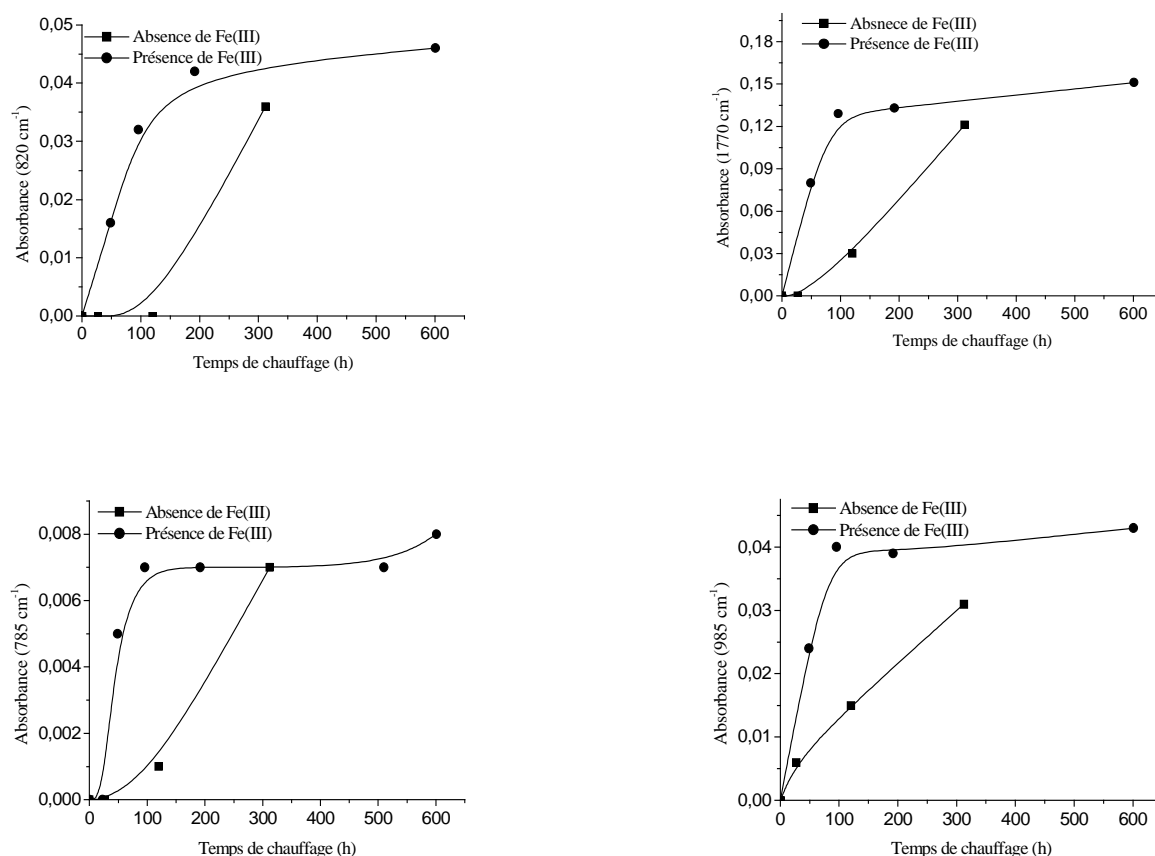


Figure 45 : Evolution des absorbance à 785, 820, 985 et 1770 cm⁻¹ en fonction de la durée de chauffage de solutions aqueuses de PVP en absence et en présence de Fe(III),
 $[PVP] = 62,5 \text{ mg mL}^{-1}$, $[Fe(III)] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

En effet, l'effet accélérateur de l'oxydation thermique du Fe(III) est lié probablement à un transfert d'électron de PVP au métal. Il y a alors formation de macroradicaux, des protons H⁺ et du métal réduit, en l'occurrence Fe²⁺. Comme nous l'avons mentionné dans la partie consacrée à la thermooxydation du PEO en solution aqueuse en présence de Fe(III), l'espèce active de Fe(III) pour la réaction thermique est le complexe monomère Fe(OH)²⁺ (19). Ce transfert d'électron est favorisé par la formation d'un complexe transitoire entre la PVP et le fer. Cette interaction est favorisée par l'approche d'une macromolécule dans la sphère externe de coordination du cation ferrique et par la libération d'une molécule d'eau. Ces processus sont reliés à la vitesse d'échange des molécules d'eau. La constante de vitesse de cet échange est 100 fois plus élevée avec l'espèce Fe(OH)²⁺ qu'avec l'espèce Fe³⁺ (19).

Cependant, dans nos conditions expérimentales, nous n'avons pas pu mettre en évidence de complexe entre le Fe(III) et PVP car l'interaction entre les espèces de Fe(III) et la PVP est faible et le complexe formé est instable (20).

C - Mécanisme réactionnel

Le mécanisme redox par lequel le macroradical se forme en présence de Fe(III) suit deux voies :

1- la première voie suggère que la première étape de l'oxydation de la PVP comme nous l'avons déjà décrite dans le mécanisme de photooxydation de la PVP est l'arrachement d'un atome d'hydrogène. Ce processus peut se produire à la fois sur le carbone tertiaire (1) et sur carbone secondaire (2), tout deux situés en position α de l'atome d'azote du noyau pyrrolidone. Le radical H^\bullet et l'espèce $Fe(OH)^{2+}$ réagissent via une réaction d'oxydoréduction qui empêcherait la recombinaison du macroradical et du radical $^\bullet H$ (schéma A).

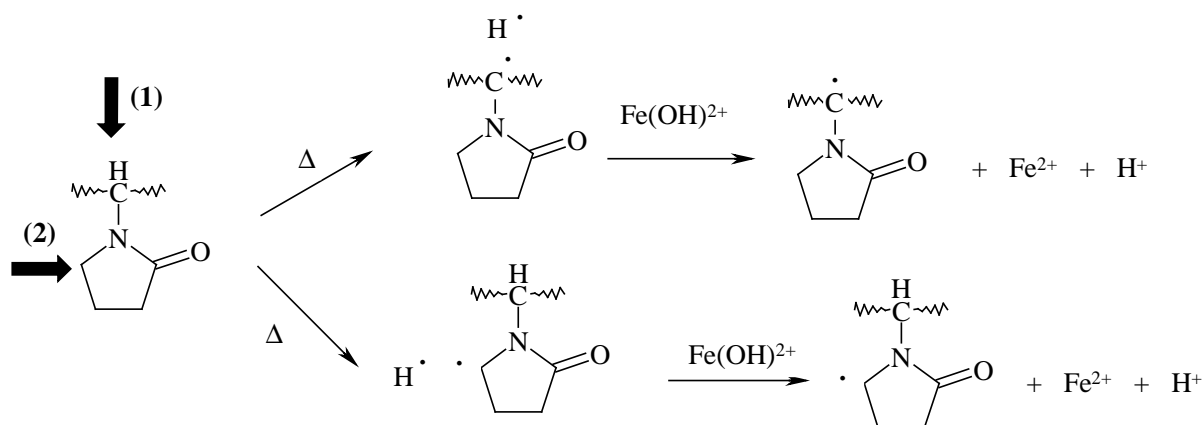


Schéma A

2- La deuxième voie implique la formation transitoire d'un complexe $PVP/Fe(OH)^{2+}$, un électron passe du ligand sur le métal (schéma B). Dans ce cas aussi, le processus primaire peut se produire à la fois sur le carbone tertiaire (1) et sur le carbone secondaire (2).

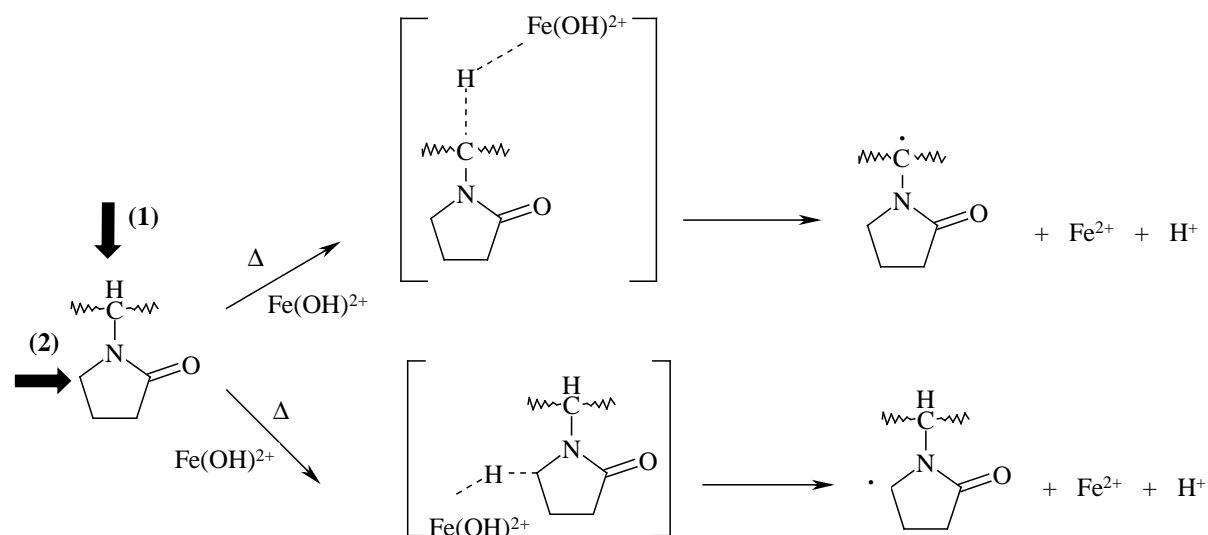


Schéma B

Dans les deux cas, le **processus 1** reste favorable. Effectivement, dans ce cas précis, c'est un radical tertiaire plus stable qui se forme.

Les étapes de propagation et de terminaison sont les mêmes que celles qui sont décrites dans le mécanisme de photooxydation de la PVP.

5.4. Thermooxydation de solutions aqueuses de PEO : Conclusions

L'étude de thermooxydation de la PVP à l'état solide et en solution aqueuse à 60°C a montré que :

- *la thermooxydation de la PVP à l'état solide à 60°C est très lente.*
- *la thermooxydation en solution aqueuse conduit aux mêmes produits d'oxydation que ceux observés lors de la photooxydation avec acidification de la solution aqueuse.*
- *la présence du $\text{Fe}(\text{III})$ accélère la dégradation de la PVP par coupures de chaînes en solution aqueuse au cours du chauffage. Nous retrouvons ici les propriétés du fer souvent rencontrées dans le milieu aqueux.*

6. Références bibliographiques

- (1) Polyvinylpyrrolidone in "Water-soluble synthetic polymers: Properties and behavior", Vol. I, Ed. CRC Press, PH. Molyneux, Floride, 1983, p. 146-193.
- (2) Marchant, R. E., Yu, D., Khoo, C. (1989) *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry* 27, 881.
- (3) Parsons, A. E. (1961) *Journal of Molecular Spectroscopy* 6, 201.
- (4) Blecher, L., Lorenz, D. H., Lowd, H. L., Wood, A. S., Wyman, D.P. in "Handbook of water-soluble gums and resins", Ed. R. L. DAVIDSON, McGraw-Hill, New-York, 1980, cha.21.
- (5) Ungurenasu, C., Airinei, A. (2000) *Journal of Medicinal Chemistry* 43, 3186.
- (6) Delfour, A. (2000) *Projet technologique : Comportement de la photooxydation de la poly(N-vinyl pyrrolidone) à l'état solide*, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand.
- (7) Emsley, A. M., Heywood, R. J. (1995) *Polymer Degradation and Stability* 49, 145.
- (8) Viebke, J., Elble, E., Gedde, W. (1996) *Polymer Engineering and Science* 36 (4), 458.
- (9) Roger, A., Sallet, D., Lemaire, J. (1986) *Macromolecules* 19(3), 579.
- (10) Hall, H. K., Jr., Zbinden, R. (1958) *Journal of the American Chemical Society* 80, 6428.
- (11) Lin-Vin, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G., Grasselli, J. G. (1991) *The Handbook of Infrared Raman Characteristic of Organic Molecules*. Academic Press, Inc.
- (12) Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G., Grasselli, J. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*.
- (13) Fraenkel, G., Franconi, C. (1960) *Journal of the American Chemical Society* 82, 4478.
- (14) Sébille, B., Néel, J. (1963) *Journal de Chimie Physique* 60, 475.
- (15) Jin, S., Liu, M., Chen, S., Chen, Y. (2005) *European Polymer Journal* 41, 2406.
- (16) Kaczmarek, H., Szalla, A., Kaminska, A. (2001) *Polymer* 42, 6057.
- (17) Mestankova, H., Mailhot, G., Pilichowski, J. F., Krysa, J., Jirkovsky, J., Bolte, M. (2004) *Chemosphere* 57, 1307.
- (18) Panarin, E. F., Kalninsh, K. K., Pestov, D. V. (2001) *European Polymer Journal* 37, 375.
- (19) Mazellier, P., Bolte, M. (1997) *Chemosphere* 35, 2181.
- (20) Liu, M., Yan, X., Liu, H., Yu, W. (2000) *Reactive & Functional Polymers* 44, 55.

Conclusion générale

L'étude de la photooxydation du PEO a permis de mettre en place un protocole pertinent d'étude du comportement photochimique d'un polymère hydrosoluble dans l'eau. L'ensemble des résultats obtenus avec le PEO et la PVP, apporte des éléments de réponse aux questions posées par la problématique de la phototransformation des polymères hydrosolubles dans l'eau, rappelée dans l'introduction.

L'étude de la photooxydation à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300$ nm) du PEO à l'état solide montre la formation de deux photoproduits : formiates (1720 cm^{-1}) et esters (1750 cm^{-1}) macromoléculaires, l'oxydation conduisant à des coupures de chaînes.

La photooxydation du PEO en solution aqueuse conduit à la formation de trois photoproduits : formiate macromoléculaire, ester macromoléculaire et acide formique (sous forme HCOOH ou HCOO^- en fonction du pH) provenant de l'hydrolyse des formiates. L'hydrolyse des formiates entraîne donc une acidification de la solution et la modification du pH favorise l'hydrolyse des formiates.

L'influence du milieu, solution aqueuse par rapport à l'état solide, se traduit donc seulement par une stabilité différente des photoproduits, l'eau n'oriente pas le mécanisme d'oxydation du PEO.

L'étude de la photooxydation du PEO en solution aqueuse en présence de fer a montré que si le fer ne modifie pas le mécanisme d'oxydation, il modifie les cinétiques de photooxydation. La dégradation du polymère par coupures de chaînes devient plus rapide. Le fer dans l'eau a un rôle de photoinducteur par génération de radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$, entraînant une oxydation plus rapide du PEO. Dans certaines conditions expérimentales (faible concentration en PEO, pH acide), une minéralisation totale du PEO peut être observée en présence de fer.

La photooxydation de la PVP à l'état solide et en solution aqueuse se fait suivant deux voies car deux sites d'attaques sont possibles. La voie d'oxydation mettant en jeu le carbone secondaire conduit à des produits d'oxydation du noyau pyrrolidone dont des imides cycliques sans coupure de chaîne. La voie d'oxydation sur le carbone tertiaire conduit à des imides non cycliques et des produits insaturés avec des coupures de chaînes macromoléculaires.

Si on examine maintenant *le rôle du milieu* sur l'orientation du mécanisme de photooxydation de la PVP, on s'aperçoit qu'à l'état solide, le rapport insaturations/imides cycliques est supérieur à celui observé en solution. La formation des insaturations est donc favorisée à l'état solide. Ce résultat pourrait être attribué à des concentrations stationnaires d'oxygène différentes dans les deux milieux.

En fonction de la concentration, la présence de fer peut modifier ou non le mécanisme de dégradation de la PVP. A une concentration de $6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, seule la vitesse de photooxydation est modifiée, et l'on observe l'accélération de la dégradation du polymère par coupures de chaînes. A plus forte concentration ($1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), la formation d'un hydrogel se produit. Cet hydrogel résulte de la réticulation du polymère sous l'effet des fortes concentration en $\cdot\text{OH}$.

L'ensemble de nos résultats montre donc que l'eau n'a pas la même influence sur la dégradation du PEO et de la PVP. Il en est de même pour le rôle du fer dont on montre qu'il est susceptible de provoquer la minéralisation totale du PEO alors que dans le cas de la PVP, cette minéralisation n'est que partielle, voire inexistante à forte concentration.

Il n'existe donc pas de règles générales d'orientation de la photooxydation des polymères hydrosolubles. Les mécanismes, les cinétiques et l'influence du milieu dépendent avant tout de la structure chimique du polymère.

Techniques expérimentales

1. Réactifs et solvants

- ✓ Poly(oxyde d'éthylène) (PEO), Scientific Polymer Products, > 99%,
 $M_w = 100000 \text{ g mol}^{-1}$.
- ✓ Poly-N-vinylpyrrolidone (PVP), Scientific Polymer Products, Inc > 99%,
 $M_w = 360000 \text{ g mol}^{-1}$.
- ✓ Perchlorate de fer(III) nonahydraté ($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), Fluka, 97%.
- ✓ Acide perchlorique (HClO_4) 60%, Fluka
- ✓ Hydroxyde de sodium (NaOH), Prolabo, > 97%.
- ✓ Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), 30% (stabilisé), Riedel-de Haën.
- ✓ Méthanol, Carlo Erba Reagenti, qualité chromatographique.

Pour les traitements chimiques :

- ✓ Acide formique (HCOOH), Prolabo, 99-100%.
- ✓ Tetrafluorure de soufre (SF_4), Fluka.
- ✓ Ammoniac, Merck.
- ✓ Iodure de chlore (ICl), Aldrich, 98%.
- ✓ Succinimide ($\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$), Aldrich, > 99%.
- ✓ 2-Pyrrolidone ($\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$), Aldrich, > 99%.
- ✓ N-vinyl-2-pyrrolidone ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$), Aldrich, > 99%.

Pour les dosages chimiques :

- ✓ 1,10-phénanthroline, Fluka, > 99%.
- ✓ Sel monosodé de l'acide 3-(2-pyridyl)-5,6-diphényl-1,2,4-triazine-4,4'-disulfonique (ferrocine), Aldrich, 97%.
- ✓ Acétate d'ammonium, Aldrich, > 98%.
- ✓ Acétate de sodium, Prolabo, > 99%.
- ✓ Chlorhydrate d'hydroxylamine, Aldrich, > 99%.
- ✓ Acétate de sodium, Prolabo, > 99%.
- ✓ Ammoniaque, Merck, 25% minimum dans l'eau.

Produits et solvants pour les analyses par SEC :

- ✓ Acétonitrile, qualité chromatographique, Carlo Erba Reagenti.
- ✓ Nitrate de sodium, Fluka, $\geq 99\%$.

2. PREPARATION DES FILMS, DES DEPOTS ET DES SOLUTIONS AQUEUSES DE POLYMERES

2.1. Préparation des solutions aqueuses de polymères

2.1.1. Solutions aqueuses de PEO

Toutes les solutions aqueuses sont préparées avec de l'eau ultra-pure (Millipore αQ , résistivité = 18,2 M Ω cm).

Le poly(oxyde d'éthylène), noté PEO, est fourni par *Scientific Polymer Products, Inc* (Ontario). La masse molaire moyenne du polymère est de 100000 g mol⁻¹. Les solutions de PEO sont préparées à différentes concentrations : 50, 10, 5, 0,5 et 0,1 mg mL⁻¹. Pour la préparation d'une solution de concentration 50 mg mL⁻¹, 5 g de poudre de PEO sont dissous dans une fiole de 100 mL. Les solutions à 10 et 5 mg mL⁻¹ sont obtenues en divisant la masse précédente par 5 et 10 respectivement alors que les solutions de concentrations 0,5 et 0,1 mg mL⁻¹ sont préparées par dilution de la solution à 5 mg mL⁻¹.

a- Solutions à pH neutre

Les pH des solutions aqueuses de PEO à différentes concentrations (c'est-à-dire le pH obtenu après dissolution du PEO dans l'eau déionisée) sont regroupés dans le **tableau 1** :

Tableau 1 : Valeur de pH des solutions aqueuses de PEO

| Concentration de PEO (mg mL ⁻¹) | pH |
|--|-----|
| 50 | 8,4 |
| 10 | 8,2 |
| 5 | 8,2 |
| 0,5 | 6,8 |
| 0,1 | 5,8 |

Une solution aqueuse de PEO de concentration élevée ($[\text{PEO}] > 5 \text{ mg mL}^{-1}$) présente un $\text{pH} \approx 8,0$. Pour des concentrations relativement faibles en PEO, le pH tend vers celui de l'eau milliQ ultra pure ($\approx 5,5$).

b- Solutions à pH acide

Les solutions aqueuses de PEO sont acidifiées à l'aide d'une solution d'acide perchlorique diluée. Les pH des solutions étudiées sont : 3,1 et 2,3.

c- Solutions à pH basique

Les solutions aqueuses de PEO basiques sont obtenues en ajoutant quelques gouttes de solution de soude $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Les solutions de PEO basiques ont un pH de 12,0.

d- Solutions aqueuses de PEO en présence de $(\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3, 9\text{H}_2\text{O})$

- *Solutions à $\text{pH} = 7,8$ en présence de Fe(III) ($[\text{Fe(III)}] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)*: 31,3 mg de $(\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3, 9\text{H}_2\text{O})$ sont ajoutés à 100 mL de la solution PEO de concentration 50 mg mL^{-1} . La présence de Fe(III) acidifie la solution à un $\text{pH} = 7,8$.
- *Solutions à $\text{pH} = 3,1$ en présence de Fe(III)* : la solution de PEO est ajustée à un pH de 3,4. 31,3 mg de $(\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3, 9\text{H}_2\text{O})$ sont ensuite dissous dans 100 mL de solution de PEO. La concentration en Fe(III) est alors de $6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. La présence de Fe(III) acidifie la solution à un $\text{pH} = 3,1$. De plus, pour préparer une solution de concentration $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, le double de la masse précédente de $(\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3, 9\text{H}_2\text{O})$ est dissous dans 100 mL de la solution de PEO dont le pH a été préalablement ajusté à environ 4,0.
- *Solutions à $\text{pH} = 2,3$ en présence de Fe(III) ($[\text{Fe(III)}] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)* : le pH de la solution de PEO a d'abord été ajusté à 2,4. Une masse de 31,3 mg de $(\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3, 9\text{H}_2\text{O})$ est ensuite dissous dans 100 mL de la solution PEO. La présence de Fe(III) acidifie la solution à un $\text{pH} = 2,3$.

2.1.2. Solutions aqueuses de PVP

L'étude du vieillissement photochimique et thermique de la poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) en solution dans l'eau a été réalisée sur un échantillon commercial de *Scientific Polymer Products, Inc* (Ontario) de masse molaire moyenne $M_w = 360000 \text{ g mol}^{-1}$ (d'après le fournisseur). Des solutions de concentrations différentes ont été étudiées : 62,5, 12,5 et 0,625

et $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$. Une masse de 6,25 g de PVP a été solubilisée dans 100 mL d'eau milliQ pour obtenir une solution de concentration $62,5 \text{ mg mL}^{-1}$. Pour préparer les solutions à $12,5 \text{ mg mL}^{-1}$, 1,25 g de PVP sont pesés et solubilisés dans 100 mL d'eau milliQ. La solution à $0,625 \text{ mg mL}^{-1}$ est obtenue en diluant 100 fois la solution de concentration $62,5 \text{ mg mL}^{-1}$ dans une fiole de 100 mL et celle à $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ a été préparée par dissolution de 0,01 g de PVP dans une fiole de 100 mL.

a- Solutions à pH neutre

Les pH des solutions aqueuses de PVP (c'est-à-dire le pH obtenu après dissolution de la PVP dans l'eau déionisée) sont regroupés dans le **tableau 2**.

Tableau 2 : Valeur de pH des solutions aqueuses de PVP

| Concentration en PVP (mg mL^{-1}) | pH |
|--|---------|
| 62,5 | 4,0-4,2 |
| 12,5 | 4,0-4,2 |
| 0,625 | 5 |
| 0,1 | 5 |

La dissolution de la PVP dans l'eau conduit à une légère acidification de la solution. En effet, pour des concentrations relativement élevées en PVP (**tableau 2**), le pH diminue de 5,5 à 4,2.

b- Solutions à pH acide

Les solutions aqueuses de PVP de concentrations déterminées sont acidifiées à l'aide d'une solution d'acide perchlorique diluée. Le pH de la solution étudiée est de 3,1.

c- Solutions aqueuses de PVP en présence de $(\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3, 9\text{H}_2\text{O})$

Pour étudier l'effet du Fe(III) sur le vieillissement photochimique et thermique de la PVP, différentes concentrations de $(\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3, 9\text{H}_2\text{O})$ sont ajoutées à des solutions de PVP sans acidification préalable des solutions de PVP (**tableau 3**).

Tableau 3 : Préparation des solutions aqueuses de PVP en présence de Fe(III).

| Masse de $(\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3, 9 \text{ H}_2\text{O})$ (mg) | Volume de la solution de PVP (mL) | $[(\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3] \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$ | pH |
|--|-----------------------------------|--|-----|
| 31,6 | 100 | $\sim 6 \times 10^{-4}$ | 3,3 |
| 62,0 | 100 | $\sim 1,2 \times 10^{-3}$ | 2,9 |

d- Solutions aqueuses de PVP en présence de H_2O_2

Le H_2O_2 a été utilisé comme source de radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$. A une solution de PVP $62,5 \text{ mg mL}^{-1}$ est ajouté un volume précis d' H_2O_2 (30% masse) de façon à obtenir la concentration souhaitée en H_2O_2 . La solution à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ en H_2O_2 est préparée en ajoutant $154,6 \mu\text{L}$ dans 50 mL de la solution de PVP. A partir de cette solution mère, sont préparées des solutions de différentes concentrations de H_2O_2 : 10^{-2} , 10^{-3} , $1,2 \times 10^{-3}$ et $6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ par dilution avec la solution de PVP à $62,5 \text{ mg mL}^{-1}$.

Le pH des solutions avec H_2O_2 est compris entre 4,0 et 4,2.

2.2. Préparation des films et des dépôts

2.2.1. Préparation des films

Les films de PEO sont obtenus par compression entre deux feuilles de téflon à l'aide d'une presse hydraulique manuelle avec une température de mise en œuvre de 100°C et la pression ajustée à 200 bars pendant 1 minute. Les films obtenus sont refroidis à température ambiante. Un temps de pressage d'une minute permet de limiter la dégradation thermique du polymère.

Les films de PVP sont élaborés à partir d'une solution de 1 g de PVP dans 6 mL de méthanol. Après 30 min d'agitation magnétique, la solution est étalée sur une toile Téflonnée. Après évaporation du solvant, les films sont décollés.

Il n'est pas possible d'obtenir des films par compression à l'aide de la presse hydraulique manuelle car la température de fusion du polymère est trop élevée (250°C).

2.2.2. Préparation des dépôts

Le suivi par spectrométrie IR de la dégradation du polymère irradié (ou chauffé) dans l'eau est réalisé sur des dépôts. Les dépôts sont préparés en déposant quelques gouttes de solution aqueuse de polymère, sur une plaque CaF_2 dans le cas du PEO ou sur une plaque ZnSe pour la PVP. Après évaporation de l'eau, le dépôt obtenu est analysé en IR par transmission.

La calibration de l'épaisseur des dépôts de PEO est réalisée sur la bande centrée à 1965 cm^{-1} qui correspond à la combinaison de la vibration de valence des groupements C-O-C et de la vibration de cisaillement des groupements CH_2 . L'épaisseur des films/dépôts obéit à l'équation suivante : $\text{DO} = 0,00405 \times e$.

La calibration de l'épaisseur des dépôts de PVP est réalisée sur la bande centrée à 1370 cm^{-1} qui correspond à la vibration de déformation de la liaison C-H. L'épaisseur des films/dépôts obéit à l'équation suivante : $\text{DO} = 0,0175 \times e$.

2.3. Désoxygénation des solutions

Pour l'irradiation des solutions en absence d'oxygène, la technique utilisée a été un barbotage à l'argon; le temps de barbotage est de 1 heure pour un volume de 100 mL. La désoxygénation est répétée après chaque prélèvement. Au cours de l'irradiation, le réacteur est fermé hermétiquement à l'aide d'un film étirable.

3. Solutions pour les dosages

Solution de 1,10-phénanthroline

La solution est préparée à une concentration de 0,1% (en poids) de 1,10-phénanthroline dans l'eau.

Tampon acétate de sodium

Le tampon acétate de sodium a été préparé par mélange de 600 mL d'une solution 1 N d'acétate de sodium, 360 mL de l'acide sulfurique (1 N) et complété à 1 L avec de l'eau.

Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine (3 M)

La solution de chlorhydrate d'hydroxylamine a été préparée par dissolution de 104,25 g de ce sel dans 200 mL d'acide chlorhydrique 32%, puis complétée à 500 mL avec de

l'eau. Un léger chauffage de la solution, sous agitation, a été parfois nécessaire pour obtenir une complète dissolution.

Tampon acétate d'ammonium

Le tampon acétate d'ammonium a été préparé par dissolution de 192,7 g d'acétate d'ammonium dans 200 mL d'eau; puis après addition de 170 mL d'ammoniac à 25%, la solution a été complétée à 500 mL avec de l'eau. Un léger chauffage de la solution, sous agitation, peut également être nécessaire pour obtenir la complète dissolution.

Solution de ferrocine

La solution a été préparée par dissolution de 0,9849 g du sel de sodium de l'acide 3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine-4,4'-disulfonique dans 100 mL d'eau. La solution conservée à 6°C est stable pendant 30 jours dans ces conditions.

4. DISPOSITIFS DE VIEILLISSEMENTS PHOTOCHEMIQUE ET THERMIQUE

4.1. Dispositifs d'irradiation à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300$ nm)

4.1.1. Enceinte de photovieillissement artificiel accéléré de films

a- Enceinte SEPAP 12-24

Les irradiations en présence d'oxygène à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm de films de PVP ont été effectuées dans une enceinte de photovieillissement accéléré SEPAP 12-24 de marque ATLAS. L'enceinte SEPAP 12-24 de forme parallélépipédique est équipée de quatre lampes à vapeur de mercure moyenne pression (MA 400 W) (*figure 1*). Le spectre émis par les lampes est un spectre de raies et l'irradiance (*figure 2*) fournie est de 150 W/m² entre 300 et 400 nm. L'enveloppe des lampes est en verre borosilicaté qui filtre les radiations de longueurs d'onde inférieures à 300 nm.

La tourelle placée au centre de l'enceinte est animée d'un mouvement de rotation uniforme (4 tours par minutes). Elle peut accueillir jusqu'à 48 échantillons. La distance de l'axe de la lampe aux échantillons est de 20 cm. La température à la surface de l'échantillon est contrôlée et régulée à 60°C à l'aide d'une sonde de platine (pt 100) qui est en contact avec un film de polyéthylène sonde fixée sur la tourelle.

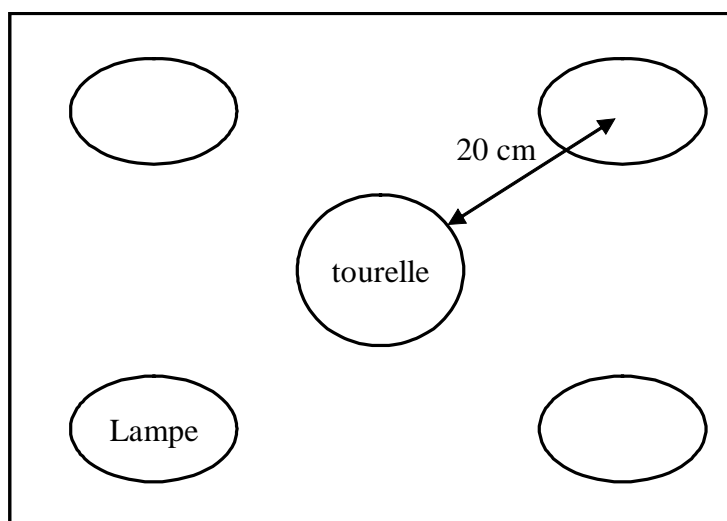


Figure 1: Dispositif d'irradiation SEPAP 12-24

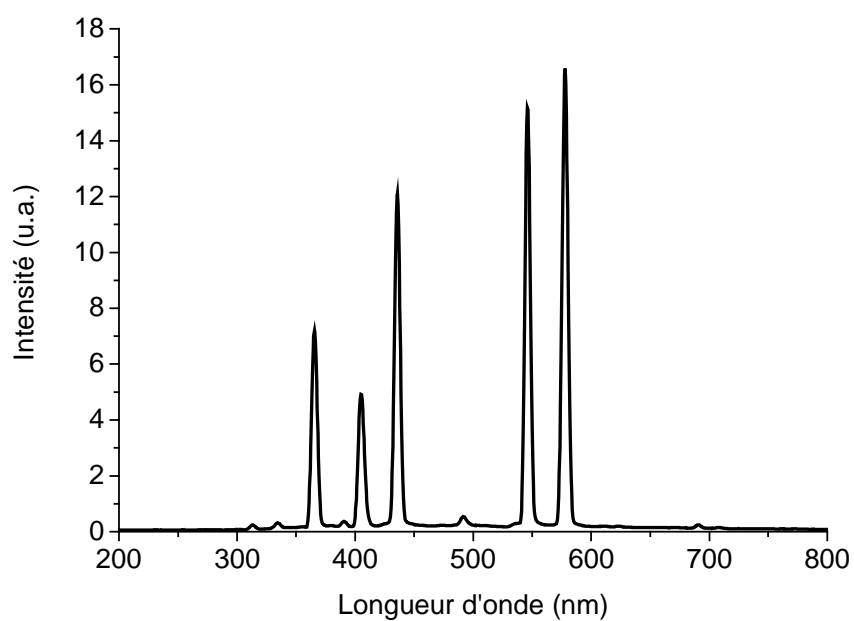


Figure 2 : Spectre des lampes utilisés dans les enceintes SEPAP 12-24

b- Enceinte SEPAP 14-24

L'enceinte SEPAP 14-24 a été utilisée pour irradier des films de PEO. Elle est constituée d'un réflecteur cylindrique à base elliptique. La source matérialise un axe focal, la tourelle étant placée sur l'autre axe (**Figure 3**). Cette enceinte contient une seule lampe à

vapeur de mercure moyenne pression (MA 400 W). La régulation thermique contrôle le fonctionnement d'un ventilateur placé à la surface supérieure de l'enceinte. La température est fixée à 30°C.

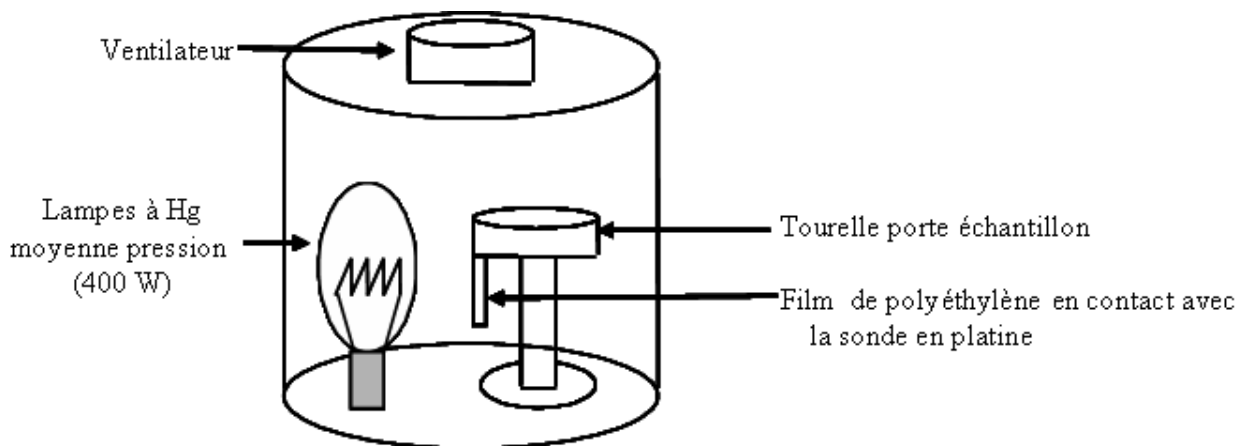


Figure 3 : Dispositif d'irradiation SEPAP 14-24

4.1.2. Enceinte de photovieillissement artificiel accéléré de solutions de polymères

Les irradiations à grandes longueurs d'onde ($\lambda > 300$ nm) en présence d'oxygène en solution aqueuse sont effectuées dans une enceinte elliptique. Le dispositif se présente sous la forme d'un réflecteur cylindrique à base elliptique (identique à l'enceinte 14-24). Cette enceinte est équipée d'une lampe MA 400 W. En revanche, la tourelle est remplacée par un réacteur en verre refroidi par une circulation d'eau (**Figure 4**). Cet appareillage permet de réaliser la dégradation du polymère en solution à température ($T = 15^\circ\text{C}$). L'agitateur magnétique sur lequel est posé le réacteur permet d'homogénéiser les solutions au cours de l'irradiation.

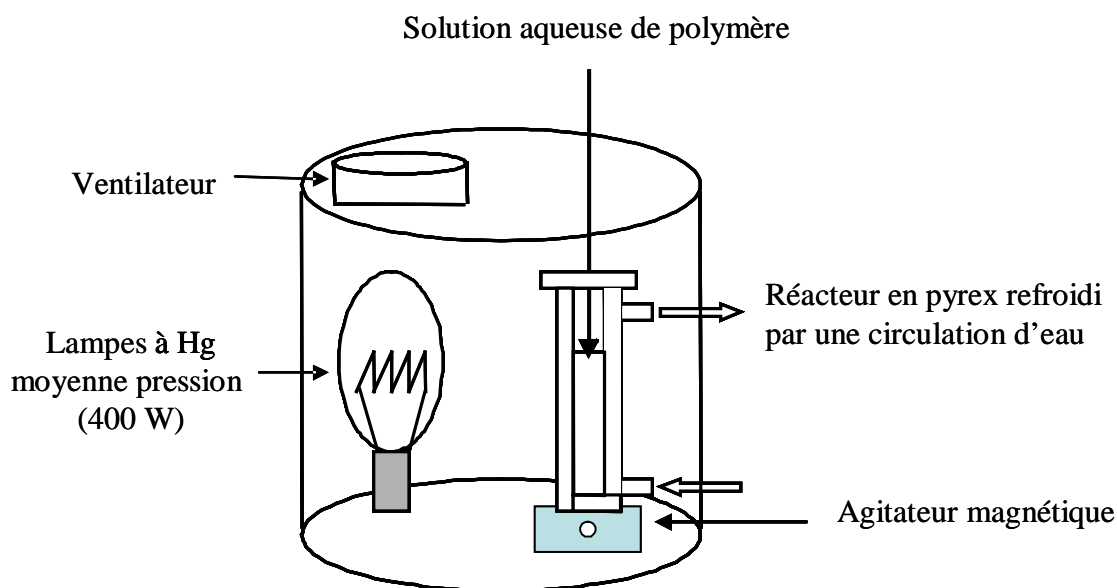


Figure 4: Dispositif d'irradiation en solution aqueuse à $\lambda > 300 \text{ nm}$.

4.2. Dispositifs de thermooxydation des solutions

Le dispositif expérimental utilisé pour la thermooxydation des polymères hydrosolubles en solution aqueuse est constitué d'un réacteur en verre plongé dans un bain d'huile. Ce dispositif est placé sur un agitateur magnétique muni d'un thermomètre à contact qui permet de réguler la température dans le bain d'huile. Pour éviter l'évaporation de l'eau, un réfrigérant est placé au dessus du réacteur.

5. METHODES D'ANALYSES

5.1. Méthodes spectroscopiques

5.1.1. Spectrophotométrie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible des solutions sont enregistrés sur un spectrophotomètre Cary 3 à double faisceaux parallèles, informatisé pour la mémorisation et le retraitement des spectres. La précision de l'appareil est de $\pm 0,002$ de densité optique.

Les spectres d'absorption UV-visible des films ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu 2101-PC équipé d'une sphère d'intégration. En effet, les films de polymères donnant généralement lieu à une transmission diffuse importante, il faut utiliser

une sphère d'intégration pour pouvoir mesurer la transmission diffuse et pas simplement la transmission régulière.

La sphère d'intégration est une sphère creuse dont l'intérieur est revêtu d'une couche d'un composé très réfléchissant dans le domaine de l'UV-visible, généralement de l'oxyde de magnésium ou du sulfate de baryum. Elle est munie d'un détecteur spécifique et peut se placer dans le compartiment du spectrophotomètre normalement utilisé pour les cuves de solutions. La source lumineuse est constituée d'une lampe halogène à filament de tungstène dans la partie visible, et dans le domaine UV (en dessous de 350 nm) elle est constituée d'une lampe au Deutérium sous moyenne pression dont le spectre d'émission est un continuum entre 160 et 400 nm. Le changement de lampe s'effectue à 360 nm. Le sulfate de baryum absorbe à $\lambda < 230$ nm et par conséquent les longueurs d'onde comprises entre 200 et 230 nm ne seront pas exploitées.

5.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en transmission

La spectroscopie infrarouge est une méthode de choix pour l'analyse du vieillissement des polymères permettant le suivi de l'oxydation des matériaux et le dosage quantitatif des fonctions chimiques associées aux produits d'oxydation.

Les spectres en transmission de films de polymère ou de dépôts de polymère sur plaque de KBr, CaF_2 ou ZnSe (d'épaisseur comprise entre 4 à 30 μm) sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Nicolet 760 dont le banc optique est purgé à l'air sec. La résolution est fixée à 4 cm^{-1} pour 32 accumulations.

5.2. Méthodes chromatographiques

5.2.1. Analyses par SEC

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) (ou chromatographie par perméation de gel GPC) est une technique qui permet de déterminer la distribution des masses molaires (M_n , masse molaire moyenne en nombre et M_w , masse molaire moyenne en poids), la polydispersité ainsi que la viscosité intrinsèque. Cette technique conduit à un fractionnement des espèces macromoléculaires selon leur taille, c'est-à-dire selon leur volume hydrodynamique en solution. Cette technique consiste à éluer une solution de polymère dans une colonne qui comporte une phase stationnaire constituée par un gel présentant une

structure poreuse. La séparation est basée sur un effet d'exclusion stérique dans les pores de la phase stationnaire. Les espèces sont éluées par ordre décroissant des masses molaires (*I*). Les analyses SEC sont réalisées sur un appareil VISCOTEK muni d'une colonne linéaire Waters Ultrahydrogel (GMHx1F005). Les détecteurs utilisés sont un réfractomètre (Viscotek VE 3580) comme détecteur de concentration et un viscosimètre (Viscotek TriSec Model 270).

La double détection (réfractomètre et viscosimètre) permet de réaliser des étalonnages universels basés sur des chromatogrammes de standards de distribution étroite. Pour caractériser l'évolution des masses molaires moyennes du PEO au cours du vieillissement en solution aqueuse, les standards utilisés sont du poly(oxyde d'éthylène) (PEO) de différentes masses molaires 1065 à 500000 g mol⁻¹.

Pour la caractérisation de solutions aqueuses de PVP, des standards de polystyrène sulfonate de sodium de masses molaires comprises entre 8000 et 400000 g mol⁻¹ ont également été utilisés. Néanmoins, les standards de polystyrène sulfonate de sodium commerciaux ne sont pas prépesés, aussi l'étalonnage basé sur les standards de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) présentait un meilleur facteur de corrélation.

Les solutions aqueuses de polymères irradiées sont diluées dans l'éluant correspondant puis filtrées avant d'être injectées (tableau 4) (PEO 0,5% en solution aqueuse, PVP 0,2% en solution aqueuse). Les volumes injectés sont de 100 µl.

Tableau 4 : Conditions d'analyse SEC

| Polymère et concentration (en poids) | Colonne chromatographique | Eluant (en volume) | Débit |
|---|-------------------------------------|--|-----------------------------|
| PVP 0,2% en solution aqueuse | Waters Ultrahydrogel linéaire | 80% NaNO ₃ (0,1 mol L ⁻¹) 20% CH ₃ CN | 0,7 mL min ⁻¹ |
| PEO 0,5% en solution aqueuse | Waters Ultrahydrogel linéaire | 100% d'eau milli Q | 1,0 mL min ⁻¹ |

Les éluants utilisés sont de composition différente selon le polymère PEO ou la PVP. Dans le cas du PEO, des essais réalisés avec NaNO₃ (0,1 mol L⁻¹) n'ont pas été concluants dus à l'instabilité de la pression de la pompe, l'éluant utilisé a alors été l'eau milliQ. Dans le cas de la PVP, l'éluant utilisé est celui conseillé par Waters pour l'analyse de la PVP, il est composé de 80% d'une solution aqueuse NaNO₃ (0,1 mol L⁻¹) et 20% d'acétonitrile. (Les ions nitrates ont pour rôle d'inhiber les effets électrostatiques dus à la polarité de l'eau et la mise en pelote des macromolécules).

Le débit de la pompe a également été modifié pour l'analyse des solutions aqueuses de PVP (de 1,0 à 0,7 mL.min⁻¹) pour obtenir une meilleure résolution.

Le calcul des masses molaires moyennes consiste à découper le pic chromatographique en tranches de largeurs égales. Chaque tranche de temps de rétention t_i correspond, en se reportant à la droite d'étalonnage, à une masse molaire M_i . La hauteur h_i de chaque tranche est proportionnelle à la concentration C_i , c'est-à-dire au produit $N_i M_i$ où N_i représente le nombre de molécules de masse M_i . Les quantités N_i , $N_i M_i$ et $N_i (M_i)^2$ sont proportionnelles à h_i / M_i et $h_i M_i$. Une sommation portant sur l'ensemble du pic conduit aux valeurs de M_w , M_n et I_p .

Le traitement des chromatogrammes à l'aide d'un logiciel viscotek Trisec permet d'obtenir les valeurs de distribution des masses molaires moyennes :

○ la masse moyenne en poids, M_w :
$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i h_i M_i}{\sum_i h_i}$$

- la masse moyenne en nombre, M_n : $\overline{M}_n = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i (h_i / M_i)}$
- l'indice de polydispersité : $Ip = \frac{M_w}{M_n}$

5.2.2. Analyses par chromatographie ionique (IC)

La chromatographie ionique (IC 1500 DIONEX) est utilisée afin de mettre en évidence les ions formiate (HCOO^-) éventuellement formés au cours du vieillissement du PEO en solution aqueuse.

L'appareil utilisé est muni d'un détecteur de conductivité, d'une pompe de type IC 25, d'un générateur d'ions de type EG 40 et d'un injecteur relié à une colonne chromatographique. Pour doser les ions formiates, la colonne chromatographique utilisée est une colonne cationique de type AS 11 (Dionex) de longueur 250 mm et de diamètre interne 4 mm. L'éluant utilisé est une solution de soude, le gradient appliqué est compris entre 0,2 et 30 mol L⁻¹.

Une courbe d'étalonnage a été établie à l'aide de solutions dont les concentrations en ions HCOO^- étaient connues [0,5 – 250] µg L⁻¹. L'erreur expérimentale sur les mesures est estimée à 10%. Les volumes injectés sont de 100 µL.

5.3. Méthodes chimiques

5.3.1. Traitements de dérivation chimiques

Les réactions de dérivation consistent en des traitements chimiques de la matrice polymère (films ou dépôts) par des réactifs susceptibles de modifier la nature de certains produits d'oxydation en modifiant leur fonctionnalité. Ces traitements peuvent être avantageusement couplés aux techniques d'analyse par spectroscopie infrarouge : la comparaison des spectres IRTF des films avant et après traitement chimique permet de mettre en évidence les bandes IR qui ont disparu par réaction avec le réactif et les bandes de dérivation qui sont apparues.

A- Traitement par le fluorure de soufre SF₄

Le traitement par SF₄ est utilisé pour mettre en évidence les fonctions acides carboxyliques qui sont transformées en fluorures d'acides selon la réaction suivante (2) (schéma 1)

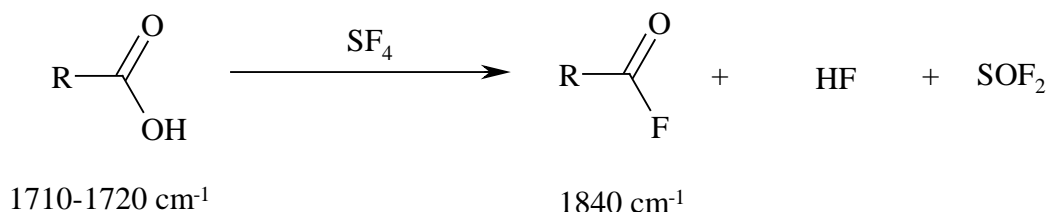


Schéma 1 : Réaction de dérivation chimique des acides carboxyliques en fluorures d'acides.

La fréquence d'absorption des fluorures d'acides varie avec le degré de substitution sur le carbone en α de la fonction carbonylée ainsi qu'avec la nature du polymère (3). La réaction de dérivation par SF₄ permet aussi d'apporter des précisions quant à la structure des acides saturés ou α, β- insaturés (3). La bande d'absorption ν_{C=O} d'un acide saturé est comprise entre 1710-1720 cm⁻¹ et celle d'un acide insaturé est environ à 1695 cm⁻¹. Les bandes d'absorption ν_{C=O} des dérivés fluorés correspondants sont vers 1840 cm⁻¹ et 1810 cm⁻¹ respectivement.

Il est utile de souligner qu'après traitement SF₄, l'absorption IR entre 3800 et 3000 cm⁻¹ correspondant aux produits hydroxylés (alcools, acides, hydroperoxydes) disparaît totalement.

L'échantillon de polymère est placé dans un réacteur en Téflon (SF₄ réagit en effet avec le verre) dans lequel on fait circuler SF₄ pendant quelques secondes (30 secondes environ) après avoir purgé le réacteur par passage d'azote pendant plusieurs minutes. L'excès de SF₄ est piégé dans une solution de soude. L'échantillon est ensuite analysé par infrarouge.

B- Traitement par l'ammoniac NH₃

L'ammoniac réagit avec les acides carboxyliques pour former des sels d'ammonium. Il peut également réagir avec les esters pour former des amides (4) (Schéma 2)

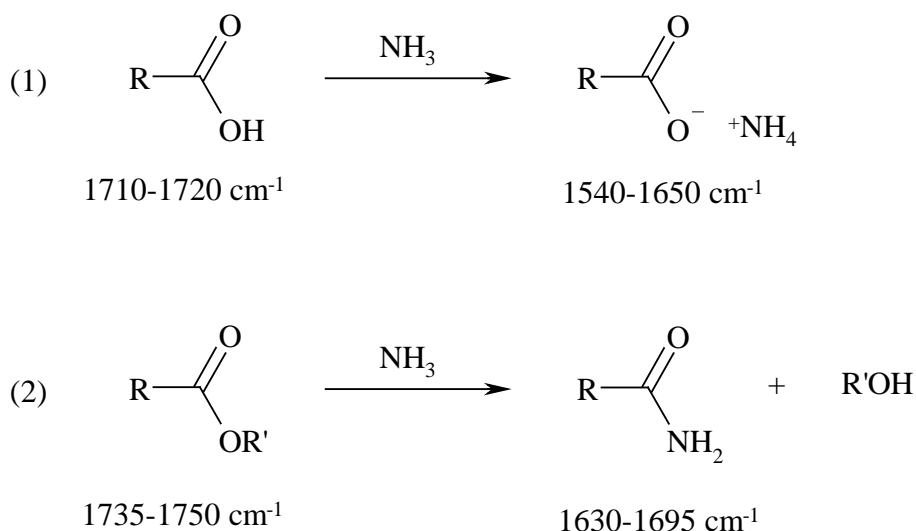


Schéma 2 : Réaction de dérivation chimique des acides carboxyliques (1) et des esters (2) par l'ammoniac

L'échantillon de polymère est placé dans un réacteur à température ambiante dans lequel on fait circuler un courant d'ammoniac après avoir purgé le réacteur par passage de courant d'azote. On laisse circuler l'ammoniac pendant toute la durée de la réaction (de 20 minutes à 2 heures) puis on purge le réacteur à l'aide d'un courant d'azote. L'excès d'ammoniac est piégé dans de l'eau. Les sels d'ammonium formés étant particulièrement instables, l'analyse IR du film doit être effectuée rapidement.

C- Traitement par ICl

ICI est susceptible de saturer les doubles liaisons par réaction d'addition. Les dérivés halogénés peuvent également réagir avec les doubles liaisons pour donner lieu à des réarrangements.

L'échantillon de polymère est placé pendant quelques minutes (allant de 1 à 5 minutes) à température ambiante dans un récipient en verre fermé, en présence des vapeurs dégagées par la sublimation de cristaux d'ICl. L'échantillon est ensuite analysé par infrarouge.

5.3.2. Méthodes de dosage chimique

Ces méthodes de dosage sont appliquées aux solutions aqueuses de polymères.

A- Dosage du fer (II)

Lors de l'irradiation de solutions contenant des espèces de Fe(III), il y a formation de Fe(II) ; pour doser cette quantité de Fe(II), nous avons utilisé la méthode basée sur la formation d'un complexe entre le Fe(II) et la 1,10-phénanthroline.

Le spectre d'absorption UV-visible du complexe ferreux avec la 1,10-phénanthroline présente un maximum à 510 nm. Le coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde est égal à $1,118 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Le dosage s'effectue dans une cellule de 1 cm de trajet optique avec les composés suivants dans l'ordre et aux volumes indiqués :

- ✓ 1 mL d'échantillon.
- ✓ 1 mL de tampon d'acétate de sodium.
- ✓ 0,5 mL de 1,10-phénanthroline.
- ✓ on complète avec de l'eau déionisée jusqu'à 5 mL.

Laisser les solutions pendant 1 heure à l'abri de la lumière avant de mesurer la densité optique.

B- Dosage du fer total

La ferrocine est un puissant agent complexant du Fe(II), qui permet de doser le fer dans les eaux naturelles, en formant instantanément un complexe stable de couleur magenta très soluble dans l'eau.

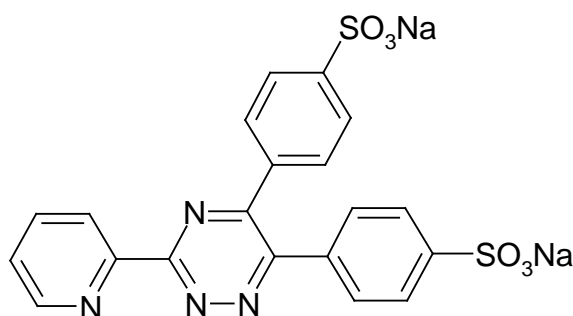


Figure 5 : Structure de la ferrocine

La complexation du Fe(II) par la ferrocine est très rapide $k = 3 \times 10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (5) et la limite de détection peut atteindre $0,1 \text{ nmol L}^{-1}$ (6). Ce dosage avec la ferrocine est applicable seulement pour des pH compris entre 4 et 8 où le complexe formé Fe(II)-Ferrocine est stable (7, 8).

Le spectre d'absorption UV-visible du complexe ferreux avec la ferrocine présente un maximum à 562 nm. Le coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde est égal à $26\,500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

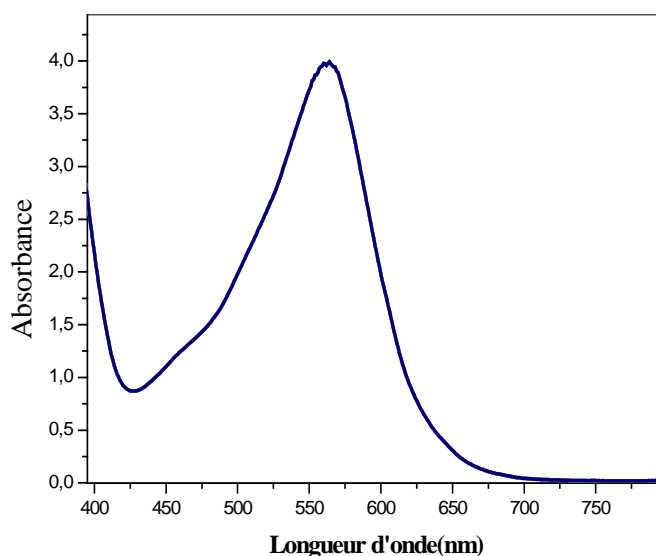


Figure 6 : Spectre d'absorption UV-visible du complexe Fe(II)-Ferrocine

La mesure du fer total a lieu après réduction des espèces de fer(III) en solution, en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine (3 mol L^{-1}). Le dosage du fer total a été réalisé suivant le protocole décrit par Stookey (7), mais adapté à nos conditions de travail. Cette méthode est basée sur la formation rapide du complexe entre le fer(II) et la ferrocine. La détermination du fer total présent en solution passe par la lecture de la densité optique à 562 nm.

Le protocole utilisé pour le dosage du Fer total dans une solution aqueuse de PEO fraîchement préparée sous forme d'impureté est le suivant :

le dosage s'effectue dans une cellule rectangulaire à volume réduit possédant un trajet optique de 10 cm pour un volume d'échantillon de l'ordre de 5 mL avec les composés suivants dans l'ordre et aux volumes indiqués (leur mélange s'effectue directement dans la cuve par agitation). La densité optique est alors mesurée à la longueur d'onde de 562 nm.

- 1,2 mL de chlorhydrate d'hydroxylamine
- 22 mL d'échantillon
- 1,2 mL de ferrocine ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$)
- 2,0 mL de solution tampon acétate

Soit 26,4 mL de solution au totale.

Le protocole que nous avons utilisé pour réaliser le dosage du Fe total dans les solutions irradiées est le suivant : dans une fiole de 25 mL, nous avons placé environ 15 mL d'eau, puis 0,5 mL d'échantillon et 1 mL de chlorhydrate d'hydroxylamine. Après agitation du mélange suivie de 10 minutes d'attente, nous avons ensuite ajouté 0,5 mL de ferrocine ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$), 1,5 mL de tampon acétate d'ammonium et complété à 25 mL avec de l'eau. Dans ces conditions la concentration maximale de fer que l'on peut doser est de $6,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Après agitation de ce mélange, la densité optique de la solution à 562 nm est lue dans une cellule de trajet optique ℓ .

La concentration en fer total est obtenue en appliquant le calcul suivant :

$$[\text{fertotal}] = \frac{(\text{DO}_{\text{solution}} - \text{DO}_{\text{blanc}})_{562} \times 50}{\ell \times \epsilon_{\text{Fe}(\text{ligand})_3^{2+}}}$$

Bien que la ferrocine soit aussi un complexant pour d'autres ions métalliques (cuivre, cobalt), nous pouvons négliger ces interférences car dans notre cas, ces ions ne sont pas présents.

C- Dosage du carbone organique total dissous (TOC)

Les mesures du carbone organique total dissous ont été réalisées à l'aide d'un analyseur Shimadzu TOC 5050A permettant de suivre la minéralisation des composés organiques par voie photochimique.

Les valeurs de TOC sont obtenues par soustraction du Carbone Inorganique (IC) au Carbone Total (TC) ; le TC correspond à tout le carbone présent en solution et les carbonates sous forme de carbonates et hydrogénocarbonates correspondent à l'IC. Les analyses ont été effectuées trois fois, la valeur moyenne est annoncée ; avec un écart inférieur ou égal à

$\pm 0,5 \text{ mg L}^{-1}$. La limite de détection est de 50 ppb et on peut mesurer jusqu'à 4000 ppm en concentration de carbone.

a- Mesure du TC (Carbone Total)

Le carbone se trouvant dans l'échantillon est transformé en CO_2 dans un tube à combustion (690°C) sous flux d'air ultra pur en présence d'un catalyseur d'oxydation (billes d'alumine recouvertes de platine) qui assure une conversion totale des carbones de l'échantillon. La détection du CO_2 formé se fait dans une cellule NDIR (Non Dispersif Infra-Red gaz). La quantification de carbone total dépend d'un étalonnage fait au préalable dans la gamme de concentrations adéquate.

b- Mesure de l'IC (Carbone Inorganique)

Les carbones inorganiques de l'échantillon sont transformés en CO_2 , après réaction dans une solution d'acide phosphorique à 25% et sont détectés dans la même cellule NDIR que pour le TC. La concentration en IC se détermine de la même façon que celle en TC.

c- Système de détection du CO_2

La détection du CO_2 formé se fait dans la cellule NDIR (Non Dispersif Infra-Red gaz). Dans cette cellule, une source émet des radiations infrarouges ($\lambda = 4,3 \mu\text{m}$) dans deux cavités (échantillon et référence). La cavité de l'échantillon est balayée par l'air chargé en CO_2 provenant de l'échantillon. La cavité référence, scellée, est remplie d'argon. Le passage de CO_2 dans la cavité absorbe de l'énergie, il se crée donc un déséquilibre de température et donc de pression entre les deux cavités d'où une déflexion du diaphragme métallique qui sépare les deux cavités. La mesure de cette déflexion est proportionnelle à la quantité de CO_2 .

La quantification de TC et IC dépend d'un étalonnage préalable. La préparation des solutions standards a été réalisée de la manière suivante : pour le TC nous avons dissous 2,125 g hydrogénophthalate de potassium dans 1 L d'eau pure. La solution résultante contient 1000 mg de carbone. L^{-1} . Pour le IC, des masses de 3,5 g de bicarbonate de sodium et 4,41 g de carbonate de sodium sont dissoutes dans 1 L d'eau pure. La solution résultante contient 1000 mg de carbone. L^{-1} .

Les droites d'étalonnage réalisées ont des concentrations comprises entre 0 et 500 mg L^{-1} pour le carbone total et entre 0 et 100 mg L^{-1} pour le carbone inorganique.

5.4. Détermination de la fraction de gel

Cette technique permet de mettre en évidence et de suivre le phénomène de réticulation au cours du vieillissement du polymère.

On appelle gel un polymère réticulé dans lequel est inclus un solvant. La dénomination de gel peut cependant aussi bien désigner le matériau obtenu par réticulation des chaînes en présence de solvants, que le matériau préparé à l'état condensé et gonflé ultérieurement (9).

Le gonflement des polymères réticulés est un phénomène étroitement lié à leurs propriétés élastiques. Les polymères réticulés sont insolubles dans tous les solvants, y compris ceux qui dissolvent le polymère linéaire de départ. Ces derniers solvants ont toutefois la propriété de gonfler les réticulats. Ce phénomène est essentiellement un phénomène osmotique et l'équilibre est atteint lorsque la force osmotique de dilution est équilibrée par la force de rappel élastique produite par la déformation du matériau (9).

Le point de gel correspond à l'instant où se forme par réticulation un réseau tridimensionnel qui conduit à la formation d'une fraction insoluble de polymère appelée gel (10). La fraction soluble est quant à elle appelée sol.

Les mesures de fraction de gel sont couramment employées pour mettre en évidence les phénomènes de réticulation qui se produisent au cours du vieillissement de matériaux (11-13). Cette mesure gravimétrique consiste à mesurer le pourcentage de polymère réticulé par comparaison entre le poids du polymère avant extraction des produits de faible masse molaire par un solvant de gonflement adapté et le poids du polymère après extraction.

Pour mettre en évidence le phénomène de réticulation au cours de l'irradiation de la PVP en solution aqueuse et en présence soit de Fe(III), soit de peroxyde d'hydrogène, nous avons effectué des mesures de fractions de gel au cours du vieillissement.

Pour chaque temps d'irradiation, un prélèvement est effectué dans la solution aqueuse de PVP. Nous prélevons environ 500 μL quand la solution aqueuse est sous forme liquide et environ 1 g quand la solution aqueuse devient un hydrogel. Ces différents prélèvements sont étalés sur une toile téflonnée et séchés à l'air libre. Après évaporation du solvant, les films ou les dépôts sont pesés puis placés dans un pilulier avec de l'eau pendant 96 heures de façon à ce que le rapport $M_{\text{total}}/V_{\text{eau}} = 3,5 \text{ mg mL}^{-1}$. On se trouve alors dans des conditions de dilution élevées. Pendant ce temps (96 heures), la partie soluble est extraite. Une fois l'équilibre thermodynamique de gonflement atteint, nous séparons la partie soluble de la partie insoluble

par filtration. Le poids du polymère gonflé est relevé (M_g) puis celui-ci est placé au dessiccateur jusqu'à obtenir une masse de polymère sec constante après extraction (M_{ins}). Ces valeurs permettent alors de calculer la fraction de gel qui correspond au pourcentage de polymère réticulé après vieillissement. L'incertitude expérimentale est estimée à 5%.

Le même protocole a été appliqué pour la mesure de la solubilité d'un film de PVP au cours de l'irradiation.

$$\text{Fraction de gel : } G_f = \frac{[M_{insoluble}]}{[M_{totale}]}$$

fraction soluble S est donnée par la relation : $S = 1 - G_f$ (14, 15).

6. Références bibliographiques

- (1) *Encyclopedia of polymer science and engineering*. Wiley-Interscience, New York Vol.3, p. 501-503.
- (2) Heacock, J. F. (1963) *Journal of Applied Polymer Science* 7, 2319.
- (3) Wilhelm, C., Gardette, J. L. (1994) *Journal of Applied Polymer Science* 51, 1411.
- (4) March, J. (1992) *Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms and structure. Fourth Edition*, John Wiley & Sons, New York, p. 419-424.
- (5) Thompson, J. C., Mottola, H.Z. (1984) *Analytical Chemistry* 56, 755.
- (6) Croot, P. L., Hunter, K.A. (2000) *Analytica Chimica Acta* 406, 289.
- (7) Stookey, L. (1970) *Analytical Chemistry* 42, 779.
- (8) Kundra, S. K., Katyal, M. Singh, R. P. (1974) *Anal.Chem.* 46, 1605.
- (9) Flory, P. J. (1953) *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell university Press, New York, Chapitres 11 et 13.
- (10) Ebewe, R. O. (2000) *Polymer science and technology*. CRS Press LLC, Boca Raton, p.175.
- (11) Baba, M., Gardette, J. L., Lacoste, J. (1999) *Polymer degradation and stability* 63, 121.
- (12) Burillo, G., Galicia, M., Del Pilar Carreon, M., Vazquez, M., Adem, E. (2001) *Radiation Physics and Chemistry* 60, 73.
- (13) Schnabel, W. D., M. (1963) *Journal of Physical Chemistry* 67, pp. 295-299.
- (14) Lemaire, J., Arnaud, R., Gardette, J. L. (1981) *Revue Générale des caoutchoucs et du plastique* 87, 613.
- (15) Tang, L., Sallet, D., Lemaire, J. (1981) *Macromolecules* 15, 1437.